

# **Hochtemperaturstabile thermoelektrische Generatoren auf Basis von nanokristallinem Silizium**

**Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,  
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Duisburg-Essen**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

**genehmigte Dissertation**

**von**

**Victor Kessler**

**aus**

**Mainz**

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Roland Schmechel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Franz-Josef Tegude

Tag der mündlichen Prüfung: 18.02.2015





„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.“

- Albert Einstein



## Kurzfassung

In dieser Arbeit wird auf die Herstellung und Charakterisierung von hochtemperaturstabilen thermoelektrischen Generatoren auf der Basis von nanokristallinem Silizium eingegangen. Das nanokristalline Silizium wird mit einem Stromsintervverfahren aus hochdotierten Silizium-Nanopartikeln hergestellt. Die Phosphor- bzw. Bor-dotierten Silizium-Nanopartikel werden mit der chemischen Gasphasensynthese in einem Plasmareaktor bzw. einem aufskalierten Heißwandreaktor hergestellt. Mit dem aufskalierten Heißwandreaktor lassen sich 0,75 kg Silizium-Nanopartikel pro Stunde synthetisieren. Zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl des nanokristallinen Siliziums werden die Einflüsse unterschiedlicher Parameter bei der Gasphasensynthese und dem Stromsintern untersucht und die Parameter optimiert. Der Ladungstransport im nanokristallinen Silizium wird im Rahmen der Boltzmannschen Transporttheorie analysiert. Hierbei zeigt sich, dass der Seebeck-Koeffizient des Bor-dotierten nanokristallinen Silizium erhöht ist, was vermutlich auf die Energie-Filterung niederenergetischer Ladungsträger zurückzuführen ist. Zur Herstellung der thermoelektrischen Generatoren wird ein Prozess zur Metallisierung des nanokristallinen Siliziums vorgestellt, bei dem sowohl die chemische Metallabscheidung von Nickel als auch die elektrochemische Metallabscheidung von Nickel und Silber eingesetzt wird. Mit der entwickelten Metallisierung lassen sich Ohmsche Metall-Halbleiter-Kontakte sowohl auf Phosphor-, als auch auf Bor-dotiertem nanokristallinem Silizium erzeugen. Der spezifische elektrische Kontaktwiderstand zwischen der Metallisierung und dem Bor-dotierten nanokristallinen Silizium wird mit der Transferlängenmethode gemessen und beträgt  $2 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ . Die metallisierten, nanokristallinen Silizium-Schenkel werden mit einer neuartigen Silbersintertechnologie und metallisierten Keramik-Substraten zu thermoelektrischen Generatoren gefügt. Das Silbersintern findet bei einer relativ niedrigen Temperatur von 300 °C statt. Die hergestellten Generatoren lassen sich bis zu 600 °C einsetzen. Bei einem Anpressdruck von 1,5 MPa, einer Heißseitentemperatur von 600 °C und einer Kaltseitentemperatur von 300 °C hat ein thermoelektrischer Generator mit 100 nanokristallinen Silizium-Schenkeln eine elektrische Leistung von 1,0 W erzeugt. Bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials, entspricht dies einer Flächenleistungsdichte von 2820 W/m<sup>2</sup>. Die thermoelektrische Gütezahl eines thermoelektrischen Generators mit 64 nanokristallinen Silizium-Schenkeln wurde mit der Harman-Methode bei 590 °C zu 0,13 bestimmt.



## Abstract

This work deals with the fabrication and characterization of high-temperature-stable thermoelectric generators composed of nanocrystalline silicon. Using current-activated, pressure-assisted densification, nanocrystalline silicon is produced from highly doped silicon-nanoparticles. The phosphorous and boron doped silicon-nanoparticles are synthesized by chemical vapor synthesis using a plasma reactor or an up-scaled hot wall reactor, respectively. With the up-scaled hot wall reactor it is possible, to synthesize about 0,75 kg silicon-nanoparticles per hour. The influence of different parameters for the synthesis, as well as the densification are analyzed and optimized in order to increase the thermoelectric figure-of-merit of nanocrystalline silicon. The charge transport in nanocrystalline silicon is analyzed using Boltzmann's transport theory. The analysis shows that the Seebeck-coefficient in boron doped nanocrystalline silicon is maybe increased because of energy-filtering of low energy charge carriers. For the fabrication of thermoelectric generators, a metalization process of nanocrystalline silicon is presented which features electroless plating of nickel and electrochemical plating of nickel and silver. The metalization process allows a realization of ohmic contacts on phosphorous, as well as boron doped nanocrystalline silicon. The specific contact resistance between the metalization and boron doped nanocrystalline silicon was measured to  $2 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  using the transfer length method. Using a new silver-sintering technology, metalized nanocrystalline silicon legs are bonded to direct bonded copper ceramic plates. The bonding process takes place at a relatively low temperature of 300 °C. However, the fabricated thermoelectric generators are stable up to 600 °C. A thermoelectric generator with 100 nanocrystalline silicon legs generated 1.0 W of electrical power at a contact pressure of 1.5 MPa, a hot side temperature of 600 °C and a cold side temperature of 300 °C. This translates to a surface power density of 2820 W/m<sup>2</sup> with respect to the surface area of the thermoelectric active material. Using the Harman-method, the device figure-of-merit of a thermoelectric generator with 64 nanocrystalline silicon legs was measured to 0.13 at a temperature of 590 °C.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xiii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xix</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Transporttheorie metallischer Leiter . . . . .	5
2.1.1 Drude-Modell der elektrischen Leitung . . . . .	5
2.1.2 Energiebänder und effektive Masse . . . . .	6
2.1.3 Boltzmannsche Transporttheorie . . . . .	7
2.2 Thermoelektrische Effekte . . . . .	9
2.2.1 Seebeck-Effekt . . . . .	9
2.2.2 Peltier-Effekt . . . . .	10
2.2.3 Thomson-Effekt und Kelvin-Beziehungen . . . . .	11
2.3 Herleitung des Seebeck-Koeffizienten . . . . .	12
2.3.1 Der Seebeck-Koeffizient metallischer Leiter nach Mott . . . . .	14
2.4 Theorie zum Metall-Halbleiter-Kontakt . . . . .	15
2.4.1 Entstehung der Potentialbarriere . . . . .	15
2.4.2 Transportprozesse über und durch die Barriere . . . . .	17
2.5 Effizienz thermoelektrischer Generatoren . . . . .	19
2.5.1 Aktuelle Strategien zur Steigerung der Effizienz . . . . .	23
<b>3 Herstellung von nanokristallinem Silizium</b>	<b>27</b>
3.1 Chemische Gasphasensynthese von Nanopartikeln . . . . .	27
3.1.1 Si:B-Nanopartikelsynthese im Heißwandreaktor . . . . .	28
3.1.2 Si:P-Nanopartikelsynthese im Plasmareaktor . . . . .	29
3.1.3 Eigenschaften der Nanopartikel . . . . .	29
3.2 Stromsintern von Silizium-Nanopartikeln . . . . .	31
3.2.1 Prozessführung des Stromsinterns . . . . .	32
3.2.2 Strukturelle Eigenschaften der stromgesinterten Proben . . . . .	35

<b>4</b>	<b>Thermoelektrische Charakterisierungsmethoden</b>	<b>41</b>
4.1	Messmethoden zur Charakterisierung des nanokristallinen Siliziums	41
4.1.1	Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit	41
4.1.2	Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit	44
4.2	Messmethoden zur Charakterisierung der TEG	46
4.2.1	Harman-Methode zur Messung von $ZT$	46
4.2.2	Messung der Leistung und des Wirkungsgrads	47
<b>5</b>	<b>Thermoelektrische Transporteigenschaften von nanokristallinem Silizium</b>	<b>51</b>
5.1	Analyse der thermoelektrischen Transporteigenschaften des nanokristallinen Siliziums	51
5.1.1	Spezifischer Widerstand bei tiefen Temperaturen	51
5.1.2	Spezifischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient bei hohen Temperaturen	55
5.1.3	Wärmeleitfähigkeit des nanokristallinen Siliziums	62
5.2	Vergleich und Optimierung des nanokristallinen Siliziums	63
5.2.1	Optimierung durch Variation der Syntheseparameter	64
5.2.2	Optimierung durch Variation der Sinterparameter	69
5.2.3	Optimierung durch nachträgliches Ausheizen	74
5.2.4	Zusammenfassung der Optimierung des nanokristallinen Siliziums	77
<b>6</b>	<b>Metallisierung von nanokristallinem Silizium</b>	<b>79</b>
6.1	Grundlagen zur Metallisierung	79
6.1.1	Vorversuche zur Metallisierung des nk-Si	80
6.2	Vorbehandlung der Proben für die chemische Vernicklung	82
6.2.1	Austreiben des Wasserstoffs	84
6.2.2	Mechanische Probenpräparation	86
6.2.3	Nasschemische Vorbehandlung	87
6.3	Chemische Vernicklung	88
6.3.1	Grundlagen zur chemischen Vernicklung	88
6.3.2	Die chemische Vernicklung von nanokristallinem Silizium	90
6.4	Silizidierung von vernickeltem Silizium	94
6.4.1	Erzeugung von Nickelsilizid auf nanokristallinem Silizium	95
6.5	Galvanische Metallisierung	97
6.5.1	Grundlagen der Galvanotechnik	98
6.5.2	Galvanische Vernicklung	99
6.5.3	Galvanische Versilberung	101
6.6	Haftfestigkeit der Metallisierung	102
6.6.1	Bestimmung der Haftfestigkeit	103
6.7	Zusammenfassung der Metallisierung von nanokristallinem Silizium	106



<b>7</b>	<b>Der elektrische Kontaktwiderstand der Metallisierung des nanokristallinen Siliziums</b>	<b>109</b>
7.1	Grundlagen zum elektrischen Kontaktwiderstand . . . . .	109
7.2	Methoden zur Messung des elektrischen Kontaktwiderstands . . . . .	110
7.2.1	Kontaktwiderstandsmessung auf Basis der leitungstheoretischen Analyse . . . . .	111
7.2.2	Kontaktwiderstandsmessung nach der Transferlängenmethode . . . . .	113
7.3	Herstellung der TLM-Teststrukturen . . . . .	115
7.3.1	Grundlagen zur Fotolithografie . . . . .	115
7.3.2	Prozess der subtraktiven Strukturübertragung zur Herstellung der TLM-Teststrukturen . . . . .	116
7.3.3	Abschließende Präparation der TLM-Teststrukturen . . . . .	118
7.4	Diskussion der TLM-Messungen . . . . .	119
7.4.1	Strom-Spannungs-Kennlinien der TLM-Proben . . . . .	120
7.4.2	TLM-Messungen an Proben mit äquidistanten Kontakten . . . . .	121
7.4.3	TLM-Messungen an Proben mit nicht äquidistanten Kontakten . . . . .	122
7.4.4	Einfluss auf $\rho_c$ durch Veränderung der Probengeometrie und Silizidierung . . . . .	124
7.4.5	Zusammenfassende Betrachtung der Messungen des spezifischen Kontaktwiderstands . . . . .	126
<b>8</b>	<b>Fügung und Messergebnisse der thermoelektrischen Generatoren</b>	<b>129</b>
8.1	Fügen der nk-Si-Schenkel zu einem TEG . . . . .	129
8.1.1	Substrate für den Zusammenbau der TEG . . . . .	129
8.1.2	Silbersintern der nk-Si-Schenkel mit den DBC-Substraten . . . . .	130
8.1.3	Metallographische Untersuchungen der Verbindungen . . . . .	132
8.1.4	Abdichtung der TEG . . . . .	134
8.2	Diskussion der thermoelektrischen Charakterisierung der TEG . . . . .	136
8.2.1	Charakterisierungen mit dem Teststand am IUTA . . . . .	136
8.2.2	Ergebnisse der Harman-Messungen . . . . .	140
8.2.3	Charakterisierungen mit dem Teststand am DLR . . . . .	144
8.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zu den TEG . . . . .	147
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>149</b>
9.1	Zusammenfassung . . . . .	149
9.2	Ausblick . . . . .	151
<b>Anhang</b>		<b>155</b>
A	Herleitung der Drude-Leitfähigkeit aus der Boltzmann-Gleichung . . . . .	155
B	Berechnung der Integrale $K_n$ . . . . .	157
C	Syntheseparameter und Eigenschaften der Silizium-Nanopartikel . . . . .	158
D	Gemessene Dichten der nk-Si-Proben . . . . .	159
E	Sinterparameter der nk-Si-Proben . . . . .	160
F	Ergebnisse zur Variation der Syntheseparameter . . . . .	163

G	Ergebnisse zur Variation der Sinterparameter . . . . .	166
H	Rezept zur Metallisierung von nanokristallinem Silizium . . . . .	169
I	Probenhalter für <i>AccuStop</i> . . . . .	171
J	Kristallographische Datensätze . . . . .	172
K	Prozess zur Herstellung der TLM-Teststrukturen . . . . .	173
L	Parameter zur Herstellung der TEG . . . . .	174
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>175</b>
<b>Eigene Publikationen und Auszeichnungen</b>		<b>191</b>
<b>Danksagung</b>		<b>193</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Erläuterung des Seebeck-Effekts . . . . .	9
2.2	Erläuterung des Peltier-Effekts . . . . .	11
2.3	Metall-Halbleiter-Kontakte . . . . .	16
2.4	Emissionsarten über bzw. durch die Potentialbarriere . . . . .	18
2.5	Darstellung und Aufbau eines thermoelektrischen Generators . . . . .	20
2.6	Berechnung des Leistungsfaktors von Silizium . . . . .	22
3.1	Pilotanlage und Heißwandreaktor am IUTA . . . . .	29
3.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Silizium-Nanopartikeln . . . . .	30
3.3	Stromsintervorrichtung und Sinterprotokoll . . . . .	32
3.4	Nanokristalline Siliziumprobe . . . . .	33
3.5	TEM-Aufnahmen von nanokristallinem Silizium . . . . .	36
4.1	Beispielhafte Messung mit dem <i>ZEM-3</i> . . . . .	42
4.2	Messung der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	45
4.3	Beispielhafte Harman-Messung . . . . .	47
4.4	Infrarot-Ofen zur Durchführung der Harman-Messungen . . . . .	48
4.5	Teststand zur Messung des Wirkungsgrads der TEG . . . . .	49
5.1	Spezifischer Widerstand von nk-Si:P bei tiefen Temperaturen . . . . .	52
5.2	Spezifischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient von nk-Si:B bei hohen Temperaturen . . . . .	56
5.3	Wärmeleitfähigkeit von nk-Si:B bei hohen Temperaturen . . . . .	62
5.4	Wärmeleitfähigkeit des nk-Si vs. spezifische Oberfläche der Si-NP . . . . .	68
5.5	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: Variation der Sintertemperatur . . . . .	70
5.6	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: Einfluss durch Ausheizen mittels RTA . . . . .	75
6.1	Schematischer Aufbau der Metallisierung eines nk-Si:P-Schenkels . . . . .	80
6.2	Beeinträchtigung der Prozessierungen durch Wasserstoffdesorption . . . . .	84
6.3	Temperaturabhängigkeit der Dotierstoffaktivierung für Si:B . . . . .	85
6.4	Temperaturprofil zum Ausheizen des nk-Si . . . . .	86
6.5	Temperaturabhängige Abscheidungsrate der chemischen Vernicklung . . . . .	90
6.6	Chemische Vernicklung einer nk-Si:B-Probe . . . . .	92
6.7	REM-Aufnahme der Metallisierung . . . . .	93

6.8	Lokal aufgelöste Elementverteilung eines Querschnitts durch eine metallisierte nk-Si:B-Probe . . . . .	93
6.9	XRD-Diffraktogramme von drei vernickelten nk-Si:B-Proben . . . . .	96
6.10	Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle . . . . .	99
6.11	Kleingalvanisiergerät <i>Typ Comfort II</i> . . . . .	100
6.12	Metallisierte nk-Si:B-Schenkel . . . . .	104
6.13	Gitterschnittprüfung der Metallisierung . . . . .	105
6.14	Gitterschnitt-Kennwerte der DIN EN ISO 2409 Norm . . . . .	105
7.1	Konventionelle Teststruktur mit drei Kontakten zur Messung des elektrischen Kontaktwiderstands . . . . .	111
7.2	Schematische Darstellung der Transferlänge . . . . .	112
7.3	Generelle Layouts von TLM-Teststrukturen . . . . .	113
7.4	Beispielhafte TLM-Auswertung . . . . .	114
7.5	Schematische Darstellung des Fotolithografieprozesses . . . . .	116
7.6	Layout zur Herstellung der TLM-Teststrukturen aus nk-Si:B . . . . .	117
7.7	Fotografien zweier TLM-Proben aus nk-Si:B . . . . .	119
7.8	Strom-Spannungs-Kennlinien einer TLM-Probe . . . . .	120
7.9	TLM-Messungen an nk-Si:B-Proben mit äquidistanten Kontakten . . . . .	121
7.10	TLM-Messungen an nk-Si:B-Proben mit nicht äquidistanten Kontakten . . . . .	123
7.11	Einfluss der Probengeometrie und Silizidierung auf die TLM-Messungen . . . . .	124
7.12	Typische Kontaktwiderstände zu <i>p</i> -Si . . . . .	127
8.1	DBC-Substrate zur Herstellung der TEG . . . . .	130
8.2	Darstellung des Fügeprozesses . . . . .	131
8.3	Mikroskop-Aufnahmen der TEG-Verbindungen mit nk-Si:B . . . . .	133
8.4	Mikroskop-Aufnahmen der TEG-Verbindungen mit nk-Si:P . . . . .	133
8.5	TEG mit und ohne Abdichtung . . . . .	134
8.6	Röntgenaufnahme von TEG . . . . .	135
8.7	Leistung und Wirkungsgrad des TEG E5 . . . . .	137
8.8	Innenwiderstand und <i>ZT</i> des TEG E5 . . . . .	138
8.9	Strom-Spannungs-Kennlinien des TEG E6 . . . . .	139
8.10	Wirkungsgrad des TEG E6 . . . . .	139
8.11	Leistung des TEG E6 . . . . .	140
8.12	Innenwiderstand und <i>ZT</i> des TEG E6 . . . . .	141
8.13	Innenwiderstand und <i>ZT</i> der TEG E8 und E107 . . . . .	141
8.14	TEG E107 mit 100 Schenkeln und defekter TEG mit 16 Schenkeln . . . . .	142
8.15	Vergleich von <i>ZT</i> - und <i>zT</i> -Werten . . . . .	143
8.16	Einfluss des Anpressdrucks auf die Messung des TEG E107 . . . . .	144
8.17	Elektrische Leistung und Wirkungsgrad des TEG E107 . . . . .	147
D.1	Gemessene Dichten der nk-Si-Proben . . . . .	159
F.1	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: Variation des Reaktordrucks bei der Synthese der Si-NP . . . . .	163

F.2	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: Variation der Temperatur bei der Synthese der Si-NP . . . . .	164
F.3	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: Variation der Dotierstoffkonzentration bei der Synthese der Si-NP . . . . .	165
G.1	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: Variation der Heiz- und Kühlrate beim Stromsintern . . . . .	166
G.2	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: Variationen beim Stromsintern zur Optimierung der Probenhomogenität . . . . .	167
G.3	Thermoelektrische Transporteigenschaften des nk-Si:B: optimierte Parameter beim Stromsintern . . . . .	168
I.1	Technische Zeichnung des Probenhalter für den <i>AccuStop</i> . . . . .	171



# Tabellenverzeichnis

3.1	Optimierte Parameter zum Stromsintern . . . . .	35
3.2	Kristallitgröße des nanokristallinen Siliziums . . . . .	37
5.1	Thermoelektrische Eigenschaften des nk-Si: Variation der Parameter bei der Synthese der Si-NP . . . . .	69
5.2	Thermoelektrische Eigenschaften des nk-Si: Variation der Heiz- und Kühlrate beim Sintern . . . . .	72
5.3	Elektrische Eigenschaften des nk-Si: Einfluss durch RTA . . . . .	76
6.1	Zusammensetzung der Bäder zur chemischen Vernicklung . . . . .	91
6.2	Quantitative XRD-Analyse zur Silizidierung . . . . .	97
6.3	Chemische Zusammensetzung des galvanischen Nickelbads . . . . .	100
6.4	Chemische Zusammensetzung des galvanischen Silberbads . . . . .	101
7.1	Ergebnisse der TLM-Messungen an nk-Si:B-Proben mit äquidistanten Kontakten . . . . .	122
7.2	Ergebnisse der TLM-Messungen an nk-Si:B-Proben mit nicht äquidistanten Kontakten . . . . .	123
7.3	Ergebnisse der TLM-Messungen einer nk-Si:B-Probe in unterschiedlichen Stadien der Probenpräparation . . . . .	125
8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der TEG . . . . .	148
C.1	Syntheseparameter der Si:B-Nanopartikel . . . . .	158
C.2	Syntheseparameter der Si:P-Nanopartikel . . . . .	158
E.1	Sinterparameter der nk-Si-Proben . . . . .	160
H.1	Rezept zur Metallisierung von nanokristallinem Silizium . . . . .	169
J.1	Kristallographische Datensätze zur Analyse der XRD-Diffraktogramme . . . . .	172
K.1	Subtraktiver Strukturierungsprozess zur Herstellung der TLM-Teststrukturen . . . . .	173
L.1	Parameter zur Herstellung der TEG . . . . .	174





# Abkürzungsverzeichnis

DBC	Direct bonded copper (dt. <i>direkt verbundenes Kupfer</i> ) <a href="#">79</a>
DMAB	Dimethylaminoboran <a href="#">88</a>
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (dt. <i>energiedispersive Röntgenspektroskopie</i> ) <a href="#">38</a>
nk-Si	Nanokristallines Silizium <a href="#">3</a>
nk-Si:B	Bor-dotiertes, nanokristallines Silizium <a href="#">34</a>
nk-Si:P	Phosphor-dotiertes, nanokristallines Silizium <a href="#">51</a>
REM	Rasterelektronenmikroskop <a href="#">30</a>
RTA	Rapid thermal annealing (dt. <i>schnelles thermisches Ausheilen</i> ) <a href="#">64</a>
Si-NP	Silizium-Nanopartikel <a href="#">3</a>
Si:B-NP	Bor-dotierte Silizium-Nanopartikel <a href="#">27</a>
Si:P-NP	Phosphor-dotierte Silizium-Nanopartikel <a href="#">27</a>
TEG	Thermoelektrischer Generator <a href="#">1</a>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop <a href="#">30</a>
TLM	Transferlängenmethode <a href="#">113</a>
XRD	X-ray diffraction (dt. <i>Röntgendiffraktometrie</i> ) <a href="#">30</a>



# Symbolverzeichnis

$A$	Fläche [m <sup>2</sup> ] <a href="#">42</a>
$A_c$	Kontaktfläche [m <sup>2</sup> ] <a href="#">110</a>
$A_n$	Querschnittsfläche eines $n$ -Halbleiterschenkels [m <sup>2</sup> ] <a href="#">20</a>
$A_p$	Querschnittsfläche eines $p$ -Halbleiterschenkels [m <sup>2</sup> ] <a href="#">20</a>
$A^*$	Effektive Richardson-Konstante $\left[4\pi e k_B^2 m^* / h^3 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{K}^2}\right]$ <a href="#">18</a>
$\alpha$	Seebeck-Koeffizient $\left[\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}\right]$ <a href="#">9</a>
$\alpha_n$	Seebeck-Koeffizient eines $n$ -Halbleiterschenkels $\left[\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}\right]$ <a href="#">20</a>
$\alpha_p$	Seebeck-Koeffizient eines $p$ -Halbleiterschenkels $\left[\frac{\mu\text{V}}{\text{K}}\right]$ <a href="#">20</a>
$c$	Lichtgeschwindigkeit $\left[299\,792\,458 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$ <a href="#">8</a>
$c_1$	Zweiter Term der Entwicklung des Exponenten der Transparenz der Potentialbarriere um das Fermi-Niveau $\left[\frac{1}{\text{eV}}\right]$ <a href="#">18</a>
$C$	Spezifische Wärmekapazität $\left[\frac{\text{J}}{\text{gK}}\right]$ <a href="#">44</a>
$C_p$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $\left[\frac{\text{J}}{\text{gK}}\right]$ <a href="#">45</a>
$d$	Kontaktabstand [m] <a href="#">114</a>
$D$	Zustandsdichte $\left[\frac{1}{\text{eVcm}^3}\right]$ <a href="#">6</a>
$e$	Elementarladung $[1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}]$ <a href="#">5</a>
$E$	Energie der Ladungsträger [eV] <a href="#">6</a>
$\mathbf{E}$	Elektrische Feldstärke $\left[\frac{\text{V}}{\text{m}}\right]$ <a href="#">5</a>
$E_{00}$	Charakteristische Energie [eV] <a href="#">18</a>
$E_C$	Energie der Leitungsbandkante [eV] <a href="#">16</a>
$E_{\text{Def}}$	Deformationspotential [eV] <a href="#">52</a>

$E_F$	Fermi-Energie [eV] 8
$E_G$	Energetische Bandlücke [eV] 17
$E_V$	Energie der Valenzbandkante [eV] 16
$\epsilon_S$	Permittivität eines Halbleiters $\left[\frac{F}{m}\right]$ 17
$f$	Verteilungsfunktion 7
$f_0$	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion 8
$g$	Gitterkonstante $[\text{\AA}]$ 35
$h$	Plancksches Wirkungsquantum $[6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}]$ 8
$\hbar$	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$ $[1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}]$ 6
$H$	Höhe [m] 44
$\boldsymbol{H}$	Magnetische Feldstärke $\left[\frac{A}{m}\right]$ 8
$I$	Elektrischer Strom [A] 6
$\boldsymbol{j}$	Elektrische Stromdichte $\left[\frac{A}{m^2}\right]$ 5
$j_{FE}$	Elektrische Stromdichte der Feldemission $\left[\frac{A}{m^2}\right]$ 18
$\boldsymbol{k}$	Wellenvektor $\left[\frac{1}{m}\right]$ 6
$k_B$	Boltzmann-Konstante $[1,380 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}]$ 8
$K$	Wärmeleitwert $\left[\frac{W}{K}\right]$ 20
$K_n$	Integrale der Boltzmannschen Transporttheorie 13
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit $\left[\frac{W}{mK}\right]$ 21
$\kappa_{el}$	Elektronische Wärmeleitfähigkeit $\left[\frac{W}{mK}\right]$ 21
$\kappa_n$	Wärmeleitfähigkeit eines $n$ -Halbleiterschenkels $\left[\frac{W}{mK}\right]$ 21
$\kappa_p$	Wärmeleitfähigkeit eines $p$ -Halbleiterschenkels $\left[\frac{W}{mK}\right]$ 21
$\kappa_{ph}$	Gitterwärmeleitfähigkeit $\left[\frac{W}{mK}\right]$ 21
$l$	Länge [m] 20

$L$	Metallisches Limit der Lorenz-Funktion $\left[2, 45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^2}\right]$ 21
$L_c$	Kontaktlänge [m] 111
$L_T$	Transferlänge [m] 112
$\lambda$	Temperaturleitfähigkeit $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$ 44
$m$	Masse [kg] 45
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons $[9, 109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}]$ 5
$m_R$	Verhältnis von Innenwiderstand zu Lastwiderstand 19
$m^*$	Effektive Masse der Ladungsträger [kg] 5
$m_C^*$	Effektive Leitfähigkeitsmasse der Ladungsträger [kg] 7
$m_D^*$	Effektive Zustandsdichten-Masse der Ladungsträger [kg] 7
$\mu$	Beweglichkeit der Ladungsträger $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}\right]$ 5
$\mu_F$	Chemisches Potential bzw. Fermi-Niveau [eV] 8
$n$	Ladungsträgerkonzentration $\left[\frac{1}{\text{cm}^3}\right]$ 6
$N$	Dotierstoffkonzentration $\left[\frac{1}{\text{cm}^3}\right]$ 17
$N_A$	Dotierstoffkonzentration an Akzeptoren $\left[\frac{1}{\text{cm}^3}\right]$ 126
$N_D$	Dotierstoffkonzentration an Donatoren $\left[\frac{1}{\text{cm}^3}\right]$ 18
$\eta$	Wirkungsgrad 19
$\nabla$	Nabla-Operator $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n}\right)$ 8
$P$	Elektrische Leistung [W] 49
$\Pi$	Peltier-Koeffizient [V] 10
$\phi$	Elektrostatisches Potential der Austrittsarbeit [V] 16
$\phi_B$	Elektrostatisches Potential der Höhe der Potentialbarriere [V] 17
$\phi_M$	Elektrostatisches Potential der Austrittsarbeit eines Metalls [V] 16
$\phi_S$	Elektrostatisches Potential der Austrittsarbeit eines Halbleiters [V] 16
$\psi_{\text{bi}}$	Eingebautes Potential im thermischen Gleichgewicht (engl. <i>built-in potential</i> ) [V] 17
$Q$	Wärmemenge [J] 10

$\dot{Q}$	Wärmestrom [W] <a href="#">10</a>
$\dot{Q}_{\text{ab}}$	Abgeführter Wärmestrom [W] <a href="#">137</a>
$\dot{Q}_{\text{zu}}$	Zugeführter Wärmestrom [W] <a href="#">48</a>
$r$	Streuparameter <a href="#">14</a>
$\mathbf{r}$	Ortsvektor [m] <a href="#">7</a>
$R$	Elektrischer Widerstand [ $\Omega$ ] <a href="#">6</a>
$R_{\text{c}}$	Kontaktwiderstand [ $\Omega$ ] <a href="#">110</a>
$R_{\text{th}}$	Wärmewiderstand [ $\frac{\text{K}}{\text{W}}$ ] <a href="#">145</a>
$R_{\text{th,c}}$	Thermischer Kontaktwiderstand [ $\frac{\text{K}}{\text{W}}$ ] <a href="#">145</a>
$R_{\text{L}}$	Lastwiderstand [ $\Omega$ ] <a href="#">19</a>
$R_{\text{SH}}$	Schichtwiderstand [ $\frac{\Omega}{\square}$ ] <a href="#">111</a>
$R_{\text{TEG}}$	Innenwiderstand eines TEG [ $\Omega$ ] <a href="#">46</a>
$\rho$	Spezifischer elektrischer Widerstand [ $\Omega \text{ m}$ ] <a href="#">6</a>
$\rho_0$	Spezifischer elektrischer Restwiderstand [ $\Omega \text{ m}$ ] <a href="#">52</a>
$\rho_{\text{c}}$	Spezifischer elektrischer Kontaktwiderstand [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] <a href="#">110</a>
$\rho_{\text{i}}$	Spezifischer elektrischer Grenzflächenwiderstand [ $\Omega \text{ cm}^2$ ] <a href="#">109</a>
$\rho_{\text{m}}$	Massendichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ] <a href="#">34</a>
$\rho_n$	Spezifischer elektrischer Widerstand eines $n$ -Halbleiterschenkels [ $\Omega \text{ m}$ ] <a href="#">20</a>
$\rho_p$	Spezifischer elektrischer Widerstand eines $p$ -Halbleiterschenkels [ $\Omega \text{ m}$ ] <a href="#">20</a>
$\rho_{\text{th,c}}$	Spezifischer thermischer Kontaktwiderstand [ $\frac{\text{m}^2 \text{K}}{\text{W}}$ ] <a href="#">146</a>
$S$	Oberfläche [ $\text{m}^2$ ] <a href="#">14</a>
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit [ $\frac{\text{S}}{\text{m}}$ ] <a href="#">6</a>
$t$	Zeit [s] <a href="#">8</a>
$T$	Temperatur [K] <a href="#">8</a>
$T_{\text{h}}$	Heiseitentemperatur [K] <a href="#">19</a>
$T_{\text{k}}$	Kaltseitentemperatur [K] <a href="#">19</a>
$T_{\text{m}}$	Schmelztemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ] <a href="#">31</a>

$T_F$	Fermi-Temperatur [K] <a href="#">9</a>
$\tau$	Relaxationszeit [s] <a href="#">5</a>
$\tau_0$	Relaxationszeit [s] <a href="#">14</a>
$\tau_K$	Thomson-Koeffizient $\left[\frac{\text{V}}{\text{K}}\right]$ <a href="#">11</a>
$\Theta_D$	Debye-Temperatur [K] <a href="#">53</a>
$U$	Elektrische Spannung [V] <a href="#">6</a>
$U_{oc}$	Leerlaufspannung [V] <a href="#">50</a>
$v$	Geschwindigkeit der Ladungsträger $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$ <a href="#">5</a>
$v_s$	Schallgeschwindigkeit $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$ <a href="#">52</a>
$W_c$	Kontaktbreite [m] <a href="#">111</a>
$W_s$	Breite einer Halbleiterschicht [m] <a href="#">111</a>
$W_B$	Breite der Potentialbarriere [m] <a href="#">17</a>
$\chi$	Elektrostatisches Potential der Elektronenaffinität [V] <a href="#">16</a>
$z$	thermoelektrische Gütezahl $\left[\frac{1}{\text{K}}\right]$ <a href="#">19</a>
$zT$	materialspezifische dimensionslose thermoelektrische Gütezahl <a href="#">21</a>
$ZT$	dimensionslose thermoelektrische Gütezahl eines thermoelektrischen Generators <a href="#">21</a>





# 1 Einleitung

Die Energieversorgung durch die Verbrennung fossiler Energien wie Kohle, Öl und Gas sowie die industrielle Landwirtschaft, haben zu einem signifikanten Anstieg an Treibhausgasen in der Atmosphäre geführt. Diese anthropogenen Emissionen tragen zu der weltweit kontrovers diskutierten globalen Erderwärmung bei, welche zu einem für die Menschheit kritischen Klimawandel führen kann. Vor diesem Hintergrund gibt es ein zunehmendes Interesse, die Energieversorgung auf umweltfreundliche, erneuerbare Energien umzustellen. Dies hat neben der forcierten Forschung und Entwicklung in den Bereichen Windenergie, Photovoltaik, Solarthermie etc. auch zu einer verstärkten Forschung im Bereich der Thermoelektrik geführt [1].

Die Thermoelektrik wurde mit der Entdeckung des thermoelektrischen Effekts durch Thomas Johann Seebeck im Jahre 1821 [2] ins Leben gerufen. Seitdem ist es bekannt, dass sich thermische Energie direkt in elektrische Energie wandeln lässt. Der Wirkungsgrad der dazu eingesetzten thermoelektrischen Generatoren (TEG) liegt jedoch meist unter dem Wirkungsgrad konventioneller Wärmekraftmaschinen [3]. Daher ist die Thermoelektrik auch keine Lösung für das globale Energieproblem [3]. Vielmehr ermöglicht sie bestehende Wirkungsgrade von Wärmekraftmaschinen oder Industrieprozessen durch Nutzung von Abwärme zu steigern [4, 5] oder elektrische Energie mittels „Energy Harvesting“ (dt. *Energie-Ernten*) aus der direkten Umgebung elektronischer Geräte zu gewinnen [6]. Zudem wird die Energieversorgung von Weltraumsonden seit den 1960er-Jahren mit Radionuklidbatterien, welche mit TEG ausgestattet sind, sichergestellt [7].

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Thermoelektrik besteht in der aktiven Kühlung. Hierzu wird der im Jahre 1834 von Jean Charles Athanase Peltier entdeckte Peltier-Effekt [2] genutzt. Mit Hilfe des Peltier-Effekts können sogenannte Peltier-Elemente, welche im Aufbau üblicherweise den TEG gleichen, als Wärmepumpen betrieben werden. Doch auch die Peltier-Elemente werden wegen ihrem geringen Wirkungsgrad bzw. „Coefficient of Performance“ (dt. *Leistungszahl*) bisher nur in Nischenanwendungen, wie z. B. der Kühlung von Halbleiterlasern, eingesetzt [8].

Um die Thermoelektrik für ein breites Anwendungsspektrum, wie die Abwärmenutzung im Automobil [9], zu erschließen, bedarf es der Entwicklung effektiver und kostengünstiger thermoelektrischer Materialien. Darüber hinaus sollten diese Materialien ökologisch unbedenklich und ungiftig sein, um der Anforderung an eine nachhaltige Energieversorgung gerecht zu werden.

In den 1950er-Jahren wurden  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  und  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  als gute thermoelektrische Materialien erkannt und optimiert [1, 10]. Ab den 1960er-Jahren wurde der Wirkungsgrad bzw. die thermoelektrische Gütezahl thermoelektrischer Materialien hauptsächlich über die Dotierung der Kristalle und die Herstellung von Mischkristallen, wie z. B.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  [11], gesteigert [1]. Die auf diese Weise hergestellten, typischen thermoelektrischen Materialien beinhalten jedoch seltene und teure Elemente, wie Tellur und Germanium, und/oder giftige Elemente, wie Antimon und Blei.

Anfang der 1990er-Jahre haben Hicks und Dresselhaus theoretisch gezeigt [12–14], dass niedrig-dimensionale Materialien, wie Übergitter oder Nanodrähte, eine signifikante Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl aufweisen können [1]. Tatsächlich wurde dies 2001 an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  Übergittern gezeigt [15]. Dabei wurde die Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl jedoch nicht durch eine erhöhte Zustandsdichte der Ladungsträger erreicht - wie ursprünglich angedacht - sondern durch eine deutliche Reduktion der Gitterwärmeleitfähigkeit [1]. Ursächlich dafür war eine erhöhte Streuung der Phononen an den vielfachen Grenzflächen der niedrig-dimensionalen Materialien, was die Forschung auf diesem Gebiet deutlich angeregt hat [1].

Daraus hervorgegangen sind auch die nanostrukturierten Volumenthermoelektrika (engl. *nanostructured bulk thermoelectrics*), bei denen die Grenzflächendichte in den Volumenmaterialien durch eine Reduktion der Kristallitgröße auf wenige Nanometer gesteigert wird [1, 16, 17]. Dieses Konzept zur Reduktion der Gitterwärmeleitfähigkeit und der Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl durch eine Verringerung der Kristallitgröße wurde bereits in den 1980er-Jahren von Rowe *et al.* bei  $\text{Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}$  angewandt [1, 18]. Jedoch lag die Kristallitgröße dabei noch im Bereich einiger Mikrometer. Die Realisierung nanostrukturierter Volumenthermoelektrika ist erst seit einigen Jahren experimentell möglich [1], wobei Mahan nanostrukturierte Volumenthermoelektrika bereits 1997 vorgeschlagen hat [19].

Die Strategie zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl mit nanostrukturierten Volumenthermoelektrika besteht in einer Reduktion der Gitterwärmeleitfähigkeit durch erhöhte Phononenstreuung ohne dabei die Beweglichkeit der Ladungsträger zu reduzieren. Dies ist prinzipiell möglich, da die maßgeblich am Wärmetransport beteiligten Phononen viel größere mittlere freie Weglängen als die Ladungsträger (Elektronen und Löcher bzw. Defektelektronen) aufweisen. Für Materialien, die das Konzept der hohen Phononen-Streuung und Elektron-Beweglichkeit erfüllen, führte Slack [20] Mitte der 1990er-Jahre den Begriff „Phonon-Glas Elektron-Kristall“ ein [1, 21, 22]. Diese Bezeichnung fasst die Physik des Konzepts prägnant zusammen.

Mit dem „Phonon-Glas Elektron-Kristall“ Konzept und modernen Herstellungsverfahren wie der Solvothermalsynthese bzw. Hydrothermalsynthese, der lösungsbasierten Synthese, der Gasphasensynthese, Hochenergie-Kugelmöhlen und dem Stromsintern (besser bekannt als *Spark-Plasma-Sintern*) ist es möglich, große Mengen an

nanostrukturierten Volumenthermoelektrika herzustellen [1]. Dadurch können auch Materialien mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit, wie Silizium mit ca. 156 W/mK bei Zimmertemperatur (undotierter Einkristall) [23], so hergestellt werden, dass sie thermoelektrisch effizient sind [24, 25]. Obwohl Bux *et al.* 2009 gezeigt haben [24], dass sich nanokristallines Silizium (nk-Si) mit einer Wärmeleitfähigkeit von 12 W/mK bei Zimmertemperatur und einer thermoelektrischen Gütezahl von 0,7 bei 1000 °C herstellen lässt, wurde bis heute kein TEG auf der Basis von nk-Si hergestellt. Dabei ist Silizium im Gegensatz zu den zuvor genannten typischen Thermoelektrika günstig, ökologisch unbedenklich, ungiftig und gut verfügbar.

### **Zielsetzung dieser Arbeit**

In Anbetracht der genannten Vorteile von Silizium, förderte die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) „Otto von Guericke“ e.V. das interdisziplinäre Projektvorhaben 364 ZN: „Wandlung von Abwärme in elektrische Energie - Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Aspekte“. Mit diesem Projekt sollte die technische Realisierung eines TEG auf der Basis von nk-Si demonstriert werden. Die Realisierung wurde im Rahmen dieser Arbeit für das Projektvorhaben durchgeführt und stellt auch das Hauptziel dieser Arbeit dar.

### **Struktur und Aufgabenverteilung des Projektvorhabens**

In dem Projektvorhaben waren neben der Universität Duisburg-Essen auch das Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e. V. in Duisburg sowie die Gesellschaft für Schweißtechnik International (GSI) mbH, Niederlassung Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt (SLV) in Duisburg beteiligt. Am IUTA wurden die Silizium-Nanopartikel (Si-NP), welche zur Herstellung des nk-Si verwendet wurden, im Technikumsmaßstab synthetisiert. Damit wurde die Skalierbarkeit der Synthese der Si-NP gezeigt. Die SLV führte die Entwicklungen der Füge-technik für die TEG durch. An der Universität Duisburg-Essen wurde die Prozessierung der Si-NP durchgeführt und optimiert sowie das hergestellte nk-Si analysiert und für die TEG in eine passende Form gebracht. Zudem wurde eine kostengünstige Metallisierung des nk-Si entwickelt und der elektrische Kontaktwiderstand der Metallisierung untersucht. Die hergestellten TEG sind an der Universität Duisburg-Essen, von der SLV, dem IUTA und dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln charakterisiert worden.

### **Gliederung der Arbeit**

In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen der Thermoelektrik, die Theorie des Metall-Halbleiter-Kontakts und die Funktionsweise der TEG erörtert. Dabei

wird kurz auf den gegenwärtigen Stand der Technik thermoelektrischer Generatoren in Abschnitt 2.5.1 eingegangen. Die Nanopartikelsynthese und das Stromsintern der Si-NP zur Herstellung des nk-Si werden in Kapitel 3 beschrieben. Die zur thermoelektrischen Charakterisierung des nk-Si und der TEG eingesetzten Methoden werden in Kapitel 4 vorgestellt. Diesem Kapitel schließt sich die Analyse und Optimierung des nk-Si in Kapitel 5 an. Die Entwicklungsarbeiten zur Metallisierung des nk-Si werden in Kapitel 6 präsentiert, worauf die Messung des elektrischen Kontaktwiderstands der Metallisierung in Kapitel 7 folgt. Das Fügen der TEG und deren Charakterisierung wird in Kapitel 8 dargestellt. Zum Schluss wird eine Zusammenfassung dieser Arbeit sowie ein Ausblick in Kapitel 9 gegeben.

## 2 Physikalische Grundlagen

### 2.1 Transporttheorie metallischer Leiter

Das in dieser Arbeit verwendete nk-Si ist aufgrund der hohen Dotierung stark entartet und weist ein metallisches Verhalten auf. Daher wird im Folgenden die Transporttheorie metallischer Leiter vorgestellt. Die Ausführungen zur Transporttheorie in dieser Arbeit beruhen dabei maßgeblich auf den Ausführungen zur Transporttheorie der Ref. [26, 27].

#### 2.1.1 Drude-Modell der elektrischen Leitung

Anfang des 20. Jahrhunderts entwickelte Paul Drude eine Theorie der elektrischen Leitung in Metallen [28]. Das Modell findet heute noch Anwendung, da es die Transportphänomene in metallischen Leitern oftmals ausreichend beschreibt. Grundlage des Drude-Modells ist die Annahme eines Elektronengases in Metallen, welches sich nach den Gesetzen der kinetischen Theorie von Gasen und Molekülen verhält [28]. Die Elektronen werden dabei als unabhängig betrachtet, sodass Elektron-Elektron-Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Das Auftreten des elektrischen Leitungswiderstands wird durch abrupte Stöße zwischen den Elektronen und den Atomrümpfen erklärt. Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen entspricht der Relaxationszeit  $\tau$  [27–29] (bei der Annahme kleiner elektrischer Felder, siehe Anhang A). Im stationären Fall ist die mittlere Geschwindigkeit

$$\mathbf{v} = \frac{e\tau}{m^*} \mathbf{E} = \mu \mathbf{E} \quad (2.1)$$

der Ladungsträger konstant [28]. Hierbei sind  $e$  die Elementarladung,  $\mathbf{E}$  die elektrische Feldstärke und  $\mu$  die Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Ruhemasse  $m_e$  des Elektrons wurde durch die effektive Masse  $m^*$  des Elektrons ersetzt. Damit lässt sich die elektrische Stromdichte  $\mathbf{j}$  schreiben als

$$\mathbf{j} = ne\mathbf{v} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \mathbf{E}, \quad (2.2)$$

wobei  $n$  die Ladungsträgerkonzentration ist. Mit diesem Modell konnte Drude das Verhalten der elektrischen Leitung nach dem Ohmschen Gesetz

$$U = RI \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.3)$$

erklären und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  angeben als

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m^*} = en\mu. \quad (2.4)$$

Hierbei sind  $U$  die elektrische Spannung,  $I$  die elektrische Stromstärke,  $R$  der elektrische Widerstand und  $\rho$  der spezifische elektrische Widerstand. Im allgemeinen Fall stellt die elektrische Leitfähigkeit einen Tensor 2. Stufe dar. In isotropen und linearen Medien ist sie eine skalare Größe (siehe Anhang A).

### 2.1.2 Energiebänder und effektive Masse

Für die Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit des nk-Si kann in erster Näherung das Drude-Modell verwendet werden. Jedoch bedarf eine ausführliche Beschreibung des elektrischen Transports im nk-Si, wie in Abschnitt 5.1, die Berücksichtigung der quantenmechanischen Natur der Ladungsträger und deren Energie-Impuls-Beziehung ( $\mathbf{E} \propto \mathbf{k}$ ) im Gitter. Hierbei sind  $E$  die Energie der Ladungsträger und  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor. Die Bandstruktur eines kristallinen Festkörpers, welche die Energie-Impuls-Beziehung darstellt, wird dabei üblicherweise durch Lösen der Schrödinger-Gleichung eines angenäherten Ein-Elektron-Problems bestimmt [30].

Die Energie-Impuls-Beziehung lässt sich an der unteren Kante des Leitungsbands sowie an der oberen Kante des Valenzbands durch eine parabolische Dispersionsrelation annähern [30]:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.5)$$

Hierbei ist  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Im Allgemeinen, d. h. bei anisotropen Energieflächen, ist die effektive Masse ein Tensor, dessen Komponenten  $m_{ij}^*$  sich wie folgt berechnen [30]:

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (2.6)$$

Für freie Ladungsträger ergibt sich die Zustandsdichte  $D$  in einem parabolischen

Band zu [31]:

$$D(E) = \frac{2\pi(2m_D^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E}. \quad (2.7)$$

Hierbei ist  $m_D^*$  die effektive Zustandsdichten-Masse, welche sich wie folgt berechnet [30]:

$$m_D^* = (m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \quad \text{für Elektronen im Leitungsband und} \quad (2.8)$$

$$m_D^* = (m_{lh}^{*3/2} + m_{hh}^{*3/2})^{2/3} \quad \text{für Löcher im Valenzband.} \quad (2.9)$$

Dabei sind  $m_1^*, m_2^*, m_3^*$  Elemente der Hauptdiagonalen des Tensors der effektiven Masse [29]. Die effektive Masse  $m_{lh}^*$  der „leichten“ Löcher im „leichten“ Valenzsubband (engl. *light-hole band*) sowie die effektive Masse  $m_{hh}^*$  der „schweren“ Löcher im „schweren“ Valenzsubband (engl. *heavy-hole band*) ergeben sich durch die Näherung kugelförmiger Energieflächen im reziproken Raum [29], womit die Elemente der Hauptdiagonalen der effektiven Massen in den jeweiligen Bändern gleich sind. Die effektiven Massen der Löcher im „split-off“ Band, ein energetisch abgesenktes Valenzsubband, werden in Gl. 2.9 vernachlässigt.

Weiterhin wird in Abschnitt 5.1.1 und in Anhang A die effektive Leitfähigkeitsmasse  $m_C^*$  zur Berechnung der Drude-Leitfähigkeit bzw. des spezifischen Widerstands herangezogen. Die effektive Leitfähigkeitsmasse ist über die Beziehung

$$\frac{1}{m_C^*} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} \right) \quad (2.10)$$

definiert [30, 32, 33]. Die Einführung einer effektiven Leitfähigkeitsmasse ist zweckmäßig, um die Beziehung zwischen der Relaxationszeit und der Beweglichkeit der Ladungsträger auszudrücken [32].

### 2.1.3 Boltzmannsche Transporttheorie

Zur Beschreibung thermoelektrischer Transportphänomene wird häufig die Boltzmannsche Transporttheorie bzw. die Boltzmann-Gleichung verwendet. Die Boltzmann-Gleichung ist eine fundamentale Integro-Differentialgleichung, welche die Bestimmung der Verteilungsfunktion  $f$  eines Ensembles an Teilchen in einem Medium erlaubt. Die Gleichung berücksichtigt dabei externe Felder mit denen die Teilchen aus dem Gleichgewicht gebracht werden können und Stöße, mit denen die Teilchen wieder ins Gleichgewicht relaxieren können [31]. Sofern die Verteilungsfunktion abhängig vom Ortsvektor  $\mathbf{r}$  ist, was durch einen Temperaturgradienten

oder eine inhomogene Zusammensetzung des Metalls bedingt sein kann, lautet die komplette Boltzmann-Gleichung [26]:

$$-\frac{2\pi e}{h} \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}}. \quad (2.11)$$

Hierbei sind  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\mathbf{H}$  die magnetische Feldstärke,  $\nabla_{\mathbf{k}}$  der Nabla-Operator  $\nabla$  mit Bezug auf den Wellenvektor  $\mathbf{k}$ ,  $t$  die Zeit und  $\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}}$  der Stoßterm bzw. die Änderung der Verteilungsfunktion durch Stöße. Bei Verwendung der Relaxationszeitnäherung

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (2.12)$$

lässt sich die Boltzmann-Gleichung vereinfachen zu

$$-\frac{2\pi e}{h} \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2.13)$$

Hierbei stellt  $f_0$  die ungestörte Verteilungsfunktion im thermischen Gleichgewicht dar. Für Elektronen, welche zur Gruppe der Fermionen gehören, ist die ungestörte Verteilungsfunktion die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion:

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_F}{k_B T}\right) + 1}. \quad (2.14)$$

Hierbei sind  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\mu_F$  das temperaturabhängige chemische Potential bzw. Fermi-Niveau. In der parabolischen Näherung lässt sich das chemische Potential mit der Zustandsdichte  $D$  aus Gl. 2.7 wie folgt beschreiben [26]:

$$\mu_F(T) = E_F - \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{12 E_F} - \dots \quad (2.15)$$

Dabei entspricht das chemische Potential am absoluten Nullpunkt ( $T = 0$ ) der Fermi-Energie

$$E_F = \frac{h^2}{8m_D^*} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2.16)$$



Gl. 2.15 und 2.16 gelten solange  $\mu_F \gg k_B T$  bzw.  $T_F \gg T$ , was bei normalen Bedingungen der Fall ist, da die Fermi-Temperatur  $T_F = E_F/k_B$  für typische Metalle mehrere 1000 °C beträgt [26, 28].

In Anhang A wird die Herleitung der Drude-Leitfähigkeit für isotrope Metalle aus der über die Boltzmann-Gleichung bestimmten Verteilungsfunktion  $f$  gezeigt. Sowohl die Boltzmann-Gleichung 2.13, als auch einige Gleichungen der Herleitung der Drude-Leitfähigkeit in Anhang A werden für die Herleitung des Seebeck-Koeffizienten in Abschnitt 2.3 benötigt.

## 2.2 Thermoelektrische Effekte

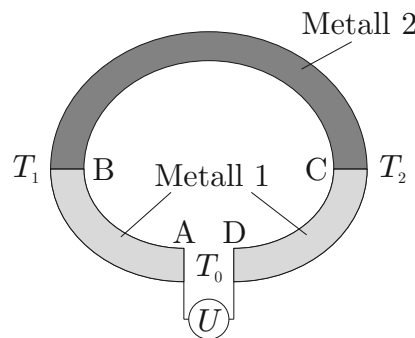
### 2.2.1 Seebeck-Effekt

Werden zwei unterschiedliche Metalle miteinander verbunden, und weisen die Enden der Metalle und deren Verbindungen eine unterschiedliche Temperatur auf, so baut sich zwischen den offenen Enden der Metalle eine Thermospannung auf. Dies ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Der Effekt wird thermoelektrischer Effekt oder zu Ehren von Thomas Johann Seebeck, welcher den thermoelektrischen Effekt 1821 erstmalig beobachtete, auch Seebeck-Effekt genannt.

Für  $T_0 \neq T_1 \neq T_2$  beträgt die Thermospannung in Abb. 2.1

$$U = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2(T) - \alpha_1(T)) dT. \quad (2.17)$$

Hierbei ist  $\alpha$  die Thermokraft bzw. der Seebeck-Koeffizient, wobei sich die Indizes der Seebeck-Koeffizienten auf die Metalle 1 und 2 beziehen. Die Herleitung von Gl. 2.17 erfolgt in Abschnitt 2.3. Für kleine Temperaturdifferenzen  $\Delta T = |T_2 - T_1|$



**Abb. 2.1** Schematische Leiterschleife zur Erläuterung des Seebeck-Effekts.

gilt näherungsweise

$$U = (\alpha_2 - \alpha_1) \Delta T. \quad (2.18)$$

Die Ursache des Seebeck-Effekts ist eine temperaturabhängige Diffusion der freien Ladungsträger im Metall, welche als Thermodiffusion bezeichnet wird. Da die Ladungsträger auf der heißen Seite eine höhere Bewegungsenergie aufweisen, befinden sich auf der heißen Seite des Metalls statistisch weniger Ladungsträger als auf der kalten Seite. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentration zwischen der heißen und kalten Seite des Metalls baut sich eine Spannung auf, welche einen Driftstrom von Ladungsträgern von der kalten zur heißen Seite verursacht. Ebenso kommt es nach dem Fickschen Gesetz aufgrund des Konzentrationsgradienten zur Diffusion von Ladungsträgern von der kalten Seite (mehr Ladungsträger infolge der Thermodiffusion) zur heißen Seite (weniger Ladungsträger). Im stationären Fall kompensieren sich Thermodiffusions-, Drift- und Diffusionsstrom. Der Seebeck-Effekt stellt die physikalische Grundlage aller TEG dar und tritt, wie auch die übrigen thermoelektrischen Effekte, nicht nur in Metallen auf, sondern in allen Materialien, welche bewegliche Ladungsträger aufweisen und sich nicht im supraleitenden Zustand befinden.

### 2.2.2 Peltier-Effekt

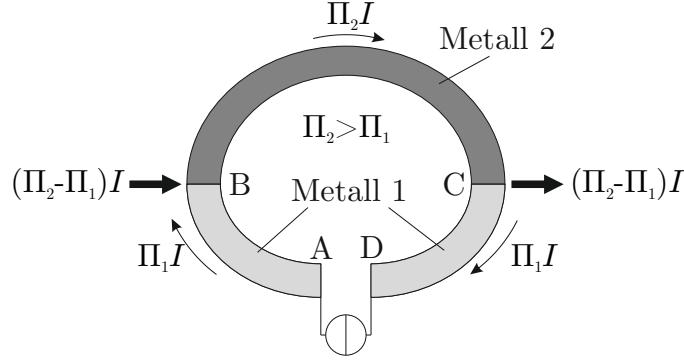
In Abb. 2.2 ist eine stromdurchflossene Leiterschleife aus zwei Metallen bei gleicher Temperatur dargestellt. Diese Leiterschleife gleicht im Wesentlichen der aus Abb. 2.1, wobei das Spannungsmessgerät nun durch eine Stromquelle ersetzt ist. Aufgrund des Stromflusses durch die Leiterschleife kommt es zu einem Wärmetransport mit dem Wärmestrom [31]

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \Pi I, \quad (2.19)$$

wobei  $Q$  die Wärmemenge und  $\Pi$  der materialspezifische Peltier-Koeffizient sind.

Wenn  $\Pi_2 > \Pi_1$  ist, findet an der Verbindung bei Punkt B eine Aufnahme von Wärme mit dem Wärmestrom  $(\Pi_2 - \Pi_1) I$  statt, wohingegen bei der Verbindung bei Punkt C die gleiche Wärme wieder abgegeben wird. Somit wird die Verbindung bei Punkt B wärmer, während die Verbindung bei C kälter wird. Dieser Effekt wurde 1834 von Jean Peltier entdeckt und wird ihm zu Ehren Peltier-Effekt genannt.

Die Ursache des Peltier-Effekts liegt in der Tatsache begründet, dass ein isothermer elektrischer Strom in einem Leiter von einem Wärmestrom begleitet wird [28]. Da



**Abb. 2.2** Schematische Anordnung zur Erläuterung des Peltier-Effekts.

die thermischen effektiven Massen der Ladungsträger in den Metallen 1 und 2 unterschiedliche sein können [27], können auch die Peltier-Koeffizienten und damit die elektronischen Wärmeströme in den beiden Metallen unterschiedlich sein. Daher nehmen die Ladungsträger bei einem Übergang von einem Leiter zum Anderen Wärmeenergie auf oder geben Wärmeenergie ab. Somit ist der Peltier-Effekt keine direkt Umkehrung des Seebeck-Effekts, obwohl dies rein phänomenologisch der Fall zu sein scheint. Unter Ausnutzung des Peltier-Effekts können thermoelektrische Module, anstatt zur Generation von Elektrizität, zur aktiven Kühlung bzw. Heizung genutzt werden. Wie in Abschnitt 3.2.2 diskutiert wird, hat der Peltier-Effekt auch einen Einfluss beim Stromsintern von Si-NP.

### 2.2.3 Thomson-Effekt und Kelvin-Beziehungen

Wenn ein elektrischer Strom durch einen homogenen Leiter fließt, welcher einen Temperaturgradienten aufweist, kommt es zur Aufnahme oder Abgabe von Wärme über den Wärmestromgradienten [32]

$$\frac{d\dot{Q}}{dx} = \tau_K I \frac{dT}{dx}. \quad (2.20)$$

Wärmestrom und Temperatur variieren hierbei in  $x$ -Richtung und  $\tau_K$  ist der Thomson-Koeffizient. Dieser Effekt wurde 1854 von William Thomson, 1. Baron Kelvin theoretisch vorhergesagt und 1856 experimentell bestätigt [26]. Ihm zu Ehren wird der Effekt Thomson-Effekt genannt. Die Aufnahme bzw. Abgabe der Thomson-Wärme wird von der Abgabe der (normalerweise wesentlich größeren) Jouleschen Wärme  $\dot{Q} = UI$  überlagert, was eine direkte Messung des Thomson-Effekts erschwert.

Die Ursache des Thomson-Effekts bei homogenen Leitern ist die temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten [32]. Aufgrund des Stromflusses durch Leitersegmente mit temperaturbedingt unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten, kommt es quasi

zu einem kontinuierlichen Peltier-Effekt. Dieser Zusammenhang der thermoelektrischen Effekte spiegelt sich letzten Endes auch in den von Lord Kelvin hergeleiteten Kelvin-Beziehungen wieder. Diese lauten [32]:

$$\tau_K = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (2.21)$$

$$\Pi = T\alpha \quad (2.22)$$

Der Thomson-Effekt ist für die meisten thermoelektrischen Untersuchungen vernachlässigbar und besitzt keine nennenswerten Anwendungen. Über die Kelvin-Beziehungen lässt sich die Thermoelektrik jedoch zusammenhängend darstellen, weshalb der Thomson-Effekt in diesem Abschnitt kurz erläutert worden ist. Die thermomagnetischen Effekte sind im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigbar.

## 2.3 Herleitung des Seebeck-Koeffizienten

Besteht in einem isotropen, elektrischen Leiter ein Temperaturgradient, baut sich ein elektrisches Feld in Folge des Seebeck-Effekts parallel zu dem Gradienten auf. Im Folgenden soll dies die  $x$ -Richtung sein. Ausgehend von Gl. 2.13 ergibt sich für  $\mathbf{H} = 0$  und  $\nabla_{\mathbf{r}} f(\mathbf{k}, T(\mathbf{r})) = (\partial f / \partial T) \nabla_{\mathbf{r}} T$  [31] die eindimensionale Boltzmann-Gleichung [26]

$$-\frac{2\pi e}{h} E_x \frac{\partial f}{\partial k_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2.23)$$

Unter der Annahme kleiner Störungen lässt sich Gl. 2.23 linearisieren, indem (wie in Gl. A.1) auf der linken Seite  $f$  durch  $f_0$  ersetzt wird [31]. Damit folgt:

$$f = f_0 + \tau v_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \left( e E_x + T \frac{\partial}{\partial x} \frac{\mu_F}{T} + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (2.24)$$

Mit der linearisierten Boltzmann-Gleichung lässt sich die elektrische Stromdichte wie folgt ausdrücken [26]:

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \mathbf{v} f d\mathbf{k} = K_1 \left( e^2 E_x + e T \frac{\partial}{\partial x} \frac{\mu_F}{T} \right) + K_2 \frac{e}{T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (2.25)$$

Dabei wurde (wie in Gl. A.2) berücksichtigt, dass eine ungestörte Verteilungsfunktion keinen elektrischen Strom erzeugt bzw.  $f_0(\mathbf{k})$  inversionssymmetrisch um

$\mathbf{k} = 0$  ist und das Integral  $\int \mathbf{v} f_0 d\mathbf{k}$  daher wegfällt [31]. Bei einem isotropen Metall kann  $v_x^2 \rightarrow \frac{1}{3}v^2$  gesetzt werden, so dass sich die Integrale  $K_n$  schreiben lassen als [26]

$$K_n = -\frac{1}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 E^{n-1} \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k} = -\frac{1}{12\pi^3} \int \tau v^2 E^{n-1} \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k}. \quad (2.26)$$

Sofern der isotrope Leiter, ob homogen oder inhomogen, ein offener Stromkreis ist, baut sich das elektrische Feld  $E_x$  in Folge des Seebeck-Effekts solange auf, bis der Diffusionsstrom der Ladungsträger durch den Driftstrom kompensiert wird. Im stationären Fall gilt  $j = 0$ , womit sich das elektrische Feld nach Gl. 2.25 zu

$$E_x = -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu_F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.27)$$

ergibt. Dabei ist

$$\alpha = \frac{1}{eT} \frac{K_2 - \mu_F K_1}{K_1}. \quad (2.28)$$

Die Integrale  $K_1$  und  $K_2$  werden in Anhang B berechnet. Die Wegintegration von  $E_x$  entlang der Leiterschleife aus Abb. 2.1 ergibt die Thermospannung

$$\begin{aligned} U_{AD} &= - \int_A^D E_x dx = \underbrace{\frac{1}{e} [\mu_F]_A^D}_{=0} + \int_A^D \alpha \frac{\partial T}{\partial x} dx \\ &= \int_{T_0}^{T_1} \alpha_1 dT + \int_{T_1}^{T_2} \alpha_2 dT + \int_{T_2}^{T_0} \alpha_1 dT \\ &= \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_2 - \alpha_1) dT. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Hierbei beziehen sich die Indizes von  $\alpha$  auf die Metalle 1 und 2. Mit Gl. 2.29 ist Gl. 2.28 als Definition der Thermokraft bzw. des Seebeck-Koeffizienten ersichtlich. Mit den Integralen  $K_n$  aus Gl. 2.26, der Zustandsdichte  $D$  aus Gl. A.7 und der Geschwindigkeit  $v$  aus Gl. A.9, lässt sich Gl. 2.28 darstellen als [34]:

$$\alpha = \frac{1}{eT} \frac{\int \tau(E) (E - \mu_F) D(E) E \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}{\int \tau(E) D(E) E \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}. \quad (2.30)$$

Gl. 2.28 bzw. Gl. 2.30 ist die aus der Boltzmannschen Transporttheorie hergeleitete, allgemeingültige Definition des Seebeck-Koeffizienten für isotrope metallische Leiter.

### 2.3.1 Der Seebeck-Koeffizient metallischer Leiter nach Mott

Durch Einsetzen von Gl. B.7 in Gl. 2.28 folgt in erster<sup>1</sup> Näherung für den Seebeck-Koeffizienten [26]:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{\partial}{\partial E} \ln \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F}. \quad (2.31)$$

Hierbei findet die Integration über die Oberfläche  $S$  statt. Durch Einsetzen von Gl. A.6 in Gl. 2.31 ergibt sich die Definition des Seebeck-Koeffizienten für metallische Leiter nach Mott [35, 36]:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{\partial}{\partial E} \ln \sigma(E) \right)_{E=\mu_F}. \quad (2.32)$$

Wird alternativ über die Anzahl  $u$  an Energiebändern summiert, lässt sich Gl. 2.31 mit Gl. A.7 darstellen als [26]

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left( \frac{\partial}{\partial E} \ln \sum_u D_u \tau_u v_u^2 \right)_{E=\mu_F}, \quad (2.33)$$

wobei sich Gl. 2.33 auch durch Einsetzen von Gl. A.8 in Gl. 2.32 ergibt. In der Näherung parabolischer Energiebänder wird Gl. 2.33 bei der Annahme nur eines Energiebands ( $u = 1$ ) mit der Zustandsdichte  $D$  aus Gl. 2.7, der Geschwindigkeit  $v$  aus Gl. A.9 und dem allgemeinen Ansatz für die Relaxationszeit [37, 38]

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{E}{k_B T} \right)^{r-\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

in erster Näherung des chemischen Potentials ( $\mu_F = E_F$ , siehe Gl. 2.15) zu

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_F} (1 + r). \quad (2.35)$$

Hierbei ist  $r$  der Streuparameter. Auf die Relaxationszeit  $\tau_0$  wird in Abschnitt 5.1.1 eingegangen. Bei dominierender Streuung durch akustische Phononen, beträgt der Streuparameter  $r = 0$  [37]. Mit der Fermi-Energie aus Gl. 2.16 und  $r = 0$  folgt:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_D^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (2.36)$$

---

<sup>1</sup>Wilson bezeichnet die Ordnung der Näherung als nullte Ordnung [26], Mott als erste Ordnung [35].

Gl. 2.36 beschreibt den Seebeck-Koeffizienten für isotrope, metallische Leiter in der parabolischen Näherung mit freien Ladungsträgern, deren dominanter Streuprozess die akustische Phononenstreuung<sup>2</sup> ist.

## 2.4 Theorie zum Metall-Halbleiter-Kontakt

Die elektrische Verbindung eines Metalls und eines Halbleiters wird „Metall-Halbleiter-Kontakt“ genannt. Dieser Kontakt wurde erstmalig 1874 von Braun beschrieben [40]. Walter Schottky lieferte in den 1930er Jahren eine Theorie zur Erklärung des Metall-Halbleiter-Kontakts [41]. Daher wird der Metall-Halbleiter-Kontakt ihm zu Ehren auch häufig „Schottky-Kontakt“ genannt [41]. Typisch für einen Metall-Halbleiter-Kontakt ist die gleichrichtende Strom-Spannungs-Charakteristik. Insofern lassen sich mit einem Schottky-Kontakt Dioden realisieren, welche auch als „Schottky-Dioden“ bezeichnet werden. Da jedes elektronische Gerät, welches auf Halbleitern basiert, Metall-Halbleiter-Kontakte beinhaltet, werden Metall-Halbleiter-Kontakte intensiv untersucht. Insbesondere der Metall-Halbleiter-Kontakt auf hoch dotierten Halbleitern ist zur Erzeugung Ohmscher Kontakte von besonderer Bedeutung. Ein Ohmscher Kontakt weist üblicherweise eine lineare Strom-Spannungs-Charakteristik auf und der Spannungsabfall über dem Kontakt ist klein im Vergleich zu dem Spannungsabfall über dem Bauteil, welches mit dem Kontakt verbunden ist [41]. Dies bedeutet, dass ein Ohmscher Kontakt einen entsprechend niedrigen Kontaktwiderstand haben muss. Eine gute Übersicht über die umfangreichen Aspekte zum Metall-Halbleiter-Kontakt ist in den Ref. [30, 41–43] zu finden. Im Folgenden sollen nur die theoretischen Grundlagen zum Verständnis des Metall-Halbleiter-Kontakts und der Entstehung des elektrischen Kontaktwiderstands gegeben werden. Die Darstellung der Theorie erfolgt dabei größtenteils nach den Darstellungen der Ref. [30, 41].

### 2.4.1 Entstehung der Potentialbarriere

Werden ein Metall und ein Halbleiter in Kontakt gebracht, so entsteht nach dem Schottky-Modell an der Grenzfläche eine Potentialbarriere. Diese Potentialbarriere hemmt den elektrischen Strom und bestimmt die Kapazität des Kontakts [30]. Ursache für die Entstehung der Barriere ist eine Anpassung der Energiebänder beider Materialien infolge der Angleichung des Fermi-Niveaus  $\mu_F$  im thermischen Gleichgewicht. In Abb. 2.3 ist dies für drei verschiedene Fälle dargestellt, wobei die oberen Darstellungen die Energiebänder vor dem Kontakt zeigen und die unteren Darstellungen die Energiebänder bei Kontakt des Metalls mit dem Halbleiter. Hierbei

---

<sup>2</sup>In Ref. [39] geben Snyder und Toberer an, dass Gl. 2.36 für energieunabhängige Streuung ( $r = 1/2$ ) gilt. Da Gl. 2.36 allerdings für  $\tau(E) = \tau_0 \cdot E^{-1/2}$  und nicht für  $\tau \neq \tau(E)$  gilt, ist diese Angabe irreführend. Dies wurde von Snyder in persönlicher Korrespondenz bestätigt.

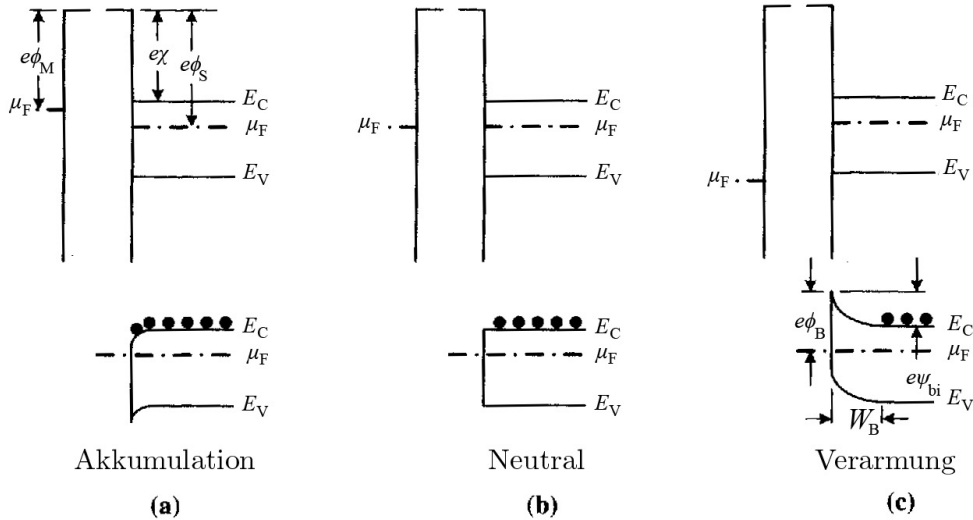
wird ein idealer Kontakt ohne Oberflächenladungen, Defekte und Zwischenschicht angenommen.

Die Austrittsarbeit  $e\phi$  eines Festkörpers ist definiert als die Energiedifferenz zwischen der Vakuumenergie und dem Fermi-Niveau [41], wobei  $\phi$  das elektrostatische Potential der Austrittsarbeit ist. In Abb. 2.3 bezeichnet  $\phi_M$  das elektrostatische Potential des Metalls und  $\phi_S$  das des Halbleiters. Die Vakuumenergie ist das Referenzniveau für das chemische Potential der Elektronen, bei der die Elektronenenergie null ist. Für ein Metall ist  $e\phi$  identisch mit der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität  $e\chi$ , wobei  $\chi$  das elektrostatische Potential der Elektronenaffinität ist. Halbleiter unterscheiden sich von Metallen insofern, als die Lage des Fermi-Niveaus von der Dotierung abhängig ist und es im intrinsischen Halbleiter keine Zustände bei der Fermi-Energie gibt. Die Ionisierungsenergie entspricht beim intrinsischen Halbleiter der Energie, die notwendig ist, um ein Elektron vom Valenzband bei der Energie  $E_V$  ins Vakuum anzuregen. Die Elektronenaffinität entspricht der Energie, die frei wird, wenn ein Elektron aus dem Vakuum ins Leitungsband bei der Energie  $E_C$  übergeht [43].

Stehen Metall und Halbleiter in Kontakt, gleicht sich das chemische Potential an und es formiert sich an der Grenzfläche eine Potentialbarriere mit der idealen Barrierenhöhe

$$e\phi_B = e(\phi_M - \chi) \quad \text{für Metallkontakte zu } n\text{-Halbleitern und} \quad (2.37)$$

$$e\phi_B = E_G + e(\chi - \phi_M) \quad \text{für Metallkontakte zu } p\text{-Halbleitern.} \quad (2.38)$$



**Abb. 2.3** Verschiedene Typen elektrischer Kontakte zwischen einem  $n$ -Halbleiter und einem Metall (aus Ref. [41]). Die oberen Darstellungen zeigen die Energiebänder der Materialien ohne Kontakt zueinander, die unteren Darstellungen zeigen die Energiebänder in Kontakt.



Hierbei bezeichnen  $\phi_B$  das elektrostatische Potential der Barriere und  $E_G = E_C - E_V$  die Bandlücke des Halbleiters. In Abb. 2.3(a) ist  $\phi_M < \phi_S$  und die Potentialbarriere daher am kleinsten. Tatsächlich würden sich bei diesem akkumulativen Kontakttyp Ladungsträger an der Grenzfläche sammeln, was den elektrischen Kontaktwiderstand verringern würde. Beim neutralen Kontakt in Abb. 2.3(b) gilt  $\phi_M = \phi_S$  und beim Verarmungstyp in Abb. 2.3(c) gilt  $\phi_M > \phi_S$ . Durch die Verarmung der Ladungsträger nahe der Grenzfläche im letzteren Fall, wird der elektrische Kontaktwiderstand größer.

Das Schottky-Modell des Metall-Halbleiter-Kontakts lässt nun die Vermutung zu, dass ein Metall mit einer geeigneten Austrittsarbeit einen akkumulativen Kontakt zu einem Halbleiter wie Si, Ge, GaAs etc. erzeugen kann. Tatsächlich ist die Barrierenhöhe allerdings weitestgehend unabhängig von der Wahl des Metalls, so dass sich im Allgemeinen Kontakte des Verarmungstyps ausbilden [41]. Ursächlich dafür wird manchmal das sogenannten Fermi level pinning (dt. etwa *Festsetzung der Fermi-Energie*) genannt, wobei die Fermi-Energie bei einer Energie in der Bandlücke des Halbleiters festgesetzt ist. Allerdings sind die genauen Zusammenhänge der Barrierenentstehung noch nicht komplett verstanden [41].

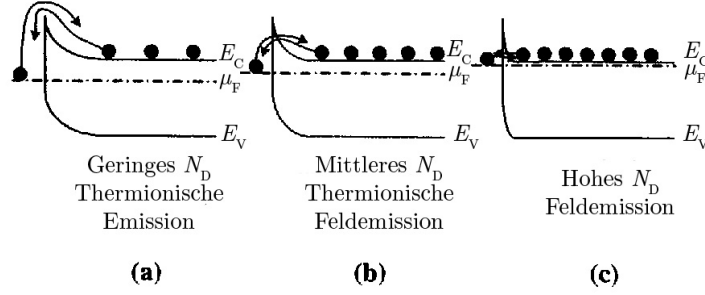
Da es praktisch kaum möglich ist, die Barrierenhöhe eines Metall-Halbleiter-Kontakts kontrolliert anzupassen, bleibt die Breite der Potentialbarriere  $W_B$  die einzige praktische Möglichkeit, den elektrischen Kontaktwiderstand zu verändern. Unter der Annahme eines abrupten Übergangs am Metall-Halbleiter-Kontakt, beträgt die Breite der Potentialbarriere näherungsweise [30]

$$W_B = \sqrt{\frac{2\epsilon_S}{eN} \left( (\psi_{bi} - U) - \frac{2k_B T}{e} \right)}. \quad (2.39)$$

Hierbei ist  $\epsilon_S$  die Permittivität des Halbleiters,  $U$  die angelegte Spannung,  $N$  die Dotierstoffkonzentration und  $\psi_{bi}$  das eingebaute Potential im thermischen Gleichgewicht, welches zusammen mit der Breite der Potentialbarriere  $W_B$  in Abb. 2.3(c) dargestellt ist. Somit ist es über eine Variation der Dotierstoffkonzentration des Halbleiters (nahe der Grenzfläche) möglich, den elektrischen Kontaktwiderstand kontrolliert zu verändern. Welchen Einfluss die Dotierstoffkonzentration auf den elektrischen Transport über bzw. durch die Potentialbarriere und damit auf den elektrischen Kontaktwiderstand hat, wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

## 2.4.2 Transportprozesse über und durch die Barriere

Wie aus Gl. 2.39 ersichtlich, ist die Breite der Potentialbarriere  $W_B \propto \sqrt{\frac{1}{N}}$ . Insofern verringert sich die Breite der Barriere mit steigender Dotierstoffkonzentration. Für hinreichend dünne Potentialbarrieren können die Ladungsträger durch die Barriere hindurch tunneln, was als Feldemission bezeichnet wird. Breite Barrieren müssen



**Abb. 2.4** Verarmungstyp Metallkontakt zu einem  $n$ -Halbleiter. Die Dotierstoffkonzentration an Donatoren nimmt von links nach rechts zu. Der Fluss der Elektronen ist mit Pfeilen verdeutlicht (aus Ref. [41]).

die Ladungsträger mittels thermischer Energie überwinden, was als thermionische Emission bezeichnet wird. Eine Mischung beider Transportarten wird als thermionische Feldemission bezeichnet. In Abb. 2.4 sind diese drei Emissionsarten an Metallkontakten des Verarmungstyps zu einem  $n$ -Halbleiter mit unterschiedlicher Dotierstoffkonzentration  $N_D$  an Donatoren dargestellt.

Um Ohmsche Metall-Halbleiter-Kontakte mit sehr niedrigem elektrischen Kontaktwiderstand zu realisieren, muss die Dotierstoffkonzentration so hoch sein, dass der Transport durch die Barriere über Feldemission erfolgen kann. Die elektrische Stromdichte bei Feldemission  $j_{FE}$  kann für hinreichend große Vorwärtsspannungen ( $c_1 U \gg 1$ ) näherungsweise angegeben werden als [30, 44]

$$j_{FE} \approx \frac{A^* T \pi}{c_1 k_B \sin(\pi c_1 k_B T)} \exp\left(-\frac{e(\phi_B - U)}{E_{00}}\right), \quad (2.40)$$

wobei  $A^* = 4\pi e k_B^2 m^*/h^3$  die effektive Richardson-Konstante und  $c_1$  der zweite Term der Taylor-Entwicklung für den Exponenten der Transparenz der Potentialbarriere um das Fermi-Niveau sind [44, 45].  $c_1$  ist wie folgt definiert [30]:

$$c_1 = \frac{1}{2E_{00}} \log\left(\frac{4(\phi_B - U)}{(\chi - \phi_S)}\right). \quad (2.41)$$

Die charakteristische Energie  $E_{00}$  ist definiert über

$$E_{00} = \frac{e\hbar}{2} \sqrt{\frac{N}{m^* \epsilon_S}} \quad (2.42)$$

und kann prinzipiell zur Abschätzung der Emissionsart herangezogen werden. Wenn  $k_B T \gg E_{00}$  ist, dominiert die thermionische Emission. Für  $k_B T \approx E_{00}$  erfolgt

der Transport über thermionische Feldemission und für  $k_B T \ll E_{00}$  über Feldemission [30]. Für Silizium mit einer effektiven (Tunnel)masse  $m^* = 0,3 m_e$  beginnt die Feldemission bei Zimmertemperatur ab einer Dotierstoffkonzentration von  $N > 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [41].

Da das für die TEG in dieser Arbeit verwendete nk-Si eine sehr hohe Dotierstoffkonzentration ( $N \gtrsim 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) aufweist, ist insofern zu erwarten, dass der Transport durch die Grenzfläche Metall/nk-Si über Feldemission geschieht und es keiner zusätzlichen Oberflächendotierung bedarf, um Ohmsche Kontakte herzustellen. Dies wird in Untersuchungen des elektrischen Kontaktwiderstands der Metallisierung des nk-Si in Kapitel 7 bestätigt.

## 2.5 Effizienz thermoelektrischer Generatoren

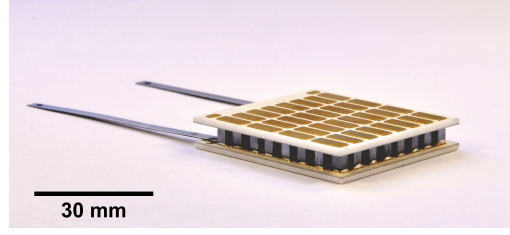
In Abb. 2.5(a) ist ein im Rahmen dieser Arbeit entstandener TEG konventionellen Designs zu sehen. Ein schematischer Querschnitt durch einen konventionell aufgebauten TEG ist in Abb. 2.5(b) zu sehen. Konventionelle TEG enthalten mehrere Thermoelemente gleicher Länge, welche elektrisch miteinander in Serie verbunden sind. Als Thermoelement wird dabei eine Kombination zweier unterschiedlicher Leiter bezeichnet. Da Metalle einen geringen Seebeck-Koeffizienten aufweisen und Isolatoren keinen elektrischen Strom leiten, bestehen die Thermoelemente eines TEG üblicherweise aus einem  $p$ -Halbleiter und einem  $n$ -Halbleiter. Die Thermoelemente werden beim konventionellen Design eines TEG von zwei planparallelen, teilweise metallisierten Keramikplatten eingefasst. Da der Wärmefluss durch solch einen TEG von einer Keramikplatte zur anderen erfolgt, sind die Thermoelemente im Betrieb thermisch parallel geschaltet.

Der Wirkungsgrad eines Thermoelements wurde 1909 von Altenkirch untersucht [46]. Dabei formulierte Altenkirch die thermoelektrische Gütezahl, welche 1957 von Ioffe mit  $z$  bezeichnet wurde [47]. Ioffe leitete den Wirkungsgrad  $\eta$  eines Thermoelements mit angeschlossenem Lastwiderstand  $R_L$  unter Vernachlässigung des Thomson-Effekts wie folgt her [47]:

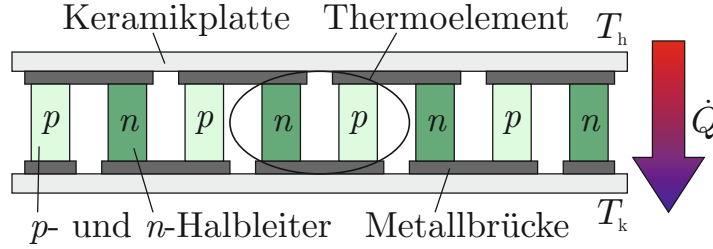
$$\eta = \frac{T_h - T_k}{T_h} \frac{\frac{m_R}{m_R + 1}}{1 + \frac{1}{z} \frac{m_R + 1}{T_h} - \frac{T_h - T_k}{2T_h} \frac{1}{m_R + 1}}. \quad (2.43)$$

Dabei sind  $T_h$  die Heißeitentemperatur des Thermoelements,  $T_k$  die Kaltseitentemperatur und

$$m_R = \frac{R_L}{R} \quad (2.44)$$



(a)



(b)

**Abb. 2.5** (a) TEG „E6“ mit 32 Thermoelementen, welche jeweils aus einem Bor- und Phosphor-dotierten nk-Si-Schenkel bestehen. (b) Schematischer Querschnitt durch einen TEG. Der Wärmefluss ist rechts von der heißen zur kalten Seite eingezeichnet.

das Verhältnis vom angeschlossenen Lastwiderstand  $R_L$  zum elektrischen Widerstand

$$R = l \cdot \left( \frac{\rho_n}{A_n} + \frac{\rho_p}{A_p} \right) \quad (2.45)$$

eines Thermoelements ohne Berücksichtigung der elektrischen Kontaktwiderstände. Hierbei sind  $l$  die Länge der Halbleiterschenkel,  $\rho_n$  der spezifische Widerstand und  $A_n$  die Querschnittsfläche des  $n$ -Halbleiterschenkels.  $\rho_p$  ist der spezifische Widerstand und  $A_p$  die Querschnittsfläche des  $p$ -Halbleiterschenkels. Somit hängt die Effizienz eines Thermoelements, abgesehen von dem Verhältnis  $m_R$  und den Temperaturen  $T_h$  und  $T_k$ , ausschließlich von der thermoelektrischen Gütezahl

$$z = \frac{\alpha^2}{KR} \quad (2.46)$$

ab, welche für eine große Effizienz so groß wie möglich sein sollte. Hierbei ist  $\alpha = |\alpha_n| + |\alpha_p|$  die Summe der Seebeck-Koeffizienten beider Schenkel des Thermoelements, wobei  $\alpha_n$  und  $\alpha_p$  die Seebeck-Koeffizienten des  $n$ - bzw.  $p$ -Halbleiterschenkel sind. Der Wärmeleitwert  $K$  des Thermoelements beträgt

$$K = \frac{1}{l} \cdot (\kappa_n A_n + \kappa_p A_p), \quad (2.47)$$

wobei  $\kappa_n$  und  $\kappa_p$  die spezifischen Wärmeleitfähigkeiten des  $n$ - bzw.  $p$ -Halbleiterschenkel sind. Sofern die spezifischen Widerstände und die spezifischen Wärmeleitfähigkeiten der Halbleiter eines Thermoelements gegeben sind, lässt sich das Verhältnis  $A_n/A_p$  der Querschnittsflächen der Halbleiterschenkel optimieren. Damit wird die Größe  $KR$  aus Gl. 2.46 bei beliebigem  $m_R$  minimiert und  $z$  folglich größer. Entsprechende Kalkulationen führen zu dem Ergebnis [47]:

$$\frac{A_n}{A_p} = \sqrt{\frac{\rho_n}{\kappa_n} \cdot \frac{\kappa_p}{\rho_p}}. \quad (2.48)$$

Der durch die Ableitung  $\frac{\partial \eta}{\partial m_R} = 0$  bestimmte maximale Wirkungsgrad eines Thermoelements beträgt

$$\eta = \frac{T_h - T_k}{T_h} \frac{\sqrt{1 + z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z\bar{T}} + \frac{T_k}{T_h}}. \quad (2.49)$$

Hierbei stellt der erste Term den Carnotschen Wirkungsgrad dar und  $\bar{T} = (T_h + T_k)/2$  ist die mittlere Temperatur. Für materialspezifische Untersuchungen ist es üblich die dimensionslose thermoelektrische Gütezahl

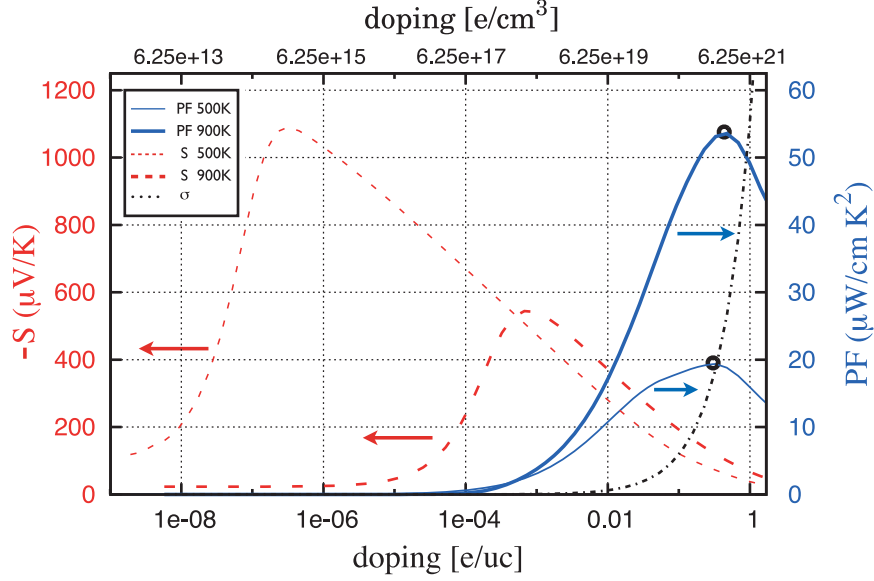
$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{ph} + \kappa_{el}} T \quad (2.50)$$

eines Materials anzugeben, welche den Ausdruck  $z\bar{T}$  in Gl. 2.49 widerspiegelt. Dabei ist  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit des Materials, welche sich aus der Summe der Gitterwärmeleitfähigkeit  $\kappa_{ph}$  und der elektronischen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_{el}$  zusammensetzt. Im Sinne der Phononentheorie wird die Gitterwärmeleitfähigkeit auch als phononische Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. Die elektronische Wärmeleitfähigkeit ist über das Wiedemann-Franz-Gesetz mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft und beträgt für metallische Leiter näherungsweise [27]

$$\kappa_{el} = \sigma \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = \sigma L T, \quad (2.51)$$

wobei  $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$  das metallische Limit oder der Sommerfeld-Wert der Lorenz-Zahl<sup>3</sup> ist. Da in einem TEG zusätzliche Widerstände, wie die elektrischen Kontaktwiderstände der Thermoelemente auftreten, wird die Gütezahl  $ZT$  eines TEG durch ein großes  $Z$  von der materialspezifischen Gütezahl  $zT$  un-

<sup>3</sup>Die Lorenz-Zahl ist eine Funktion und lässt sich im Rahmen der Boltzmann-Theorie mit den Integralen aus Gl. 2.26 beschreiben [32].



**Abb. 2.6** Seebeck-Koeffizient ( $S$ ), Leistungsfaktor ( $\text{PF}$ ) und elektrische Leitfähigkeit ( $\sigma$ , in willkürlichen Einheiten) in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration (doping) für  $n$ -dotiertes, einkristallines Silizium (aus Ref. [48]).

terschieden<sup>4</sup>. Aufgrund der zusätzlichen Widerstände ist  $ZT$  stets kleiner als der Durchschnitt der materialspezifischen Gütezahlen der im TEG verbauten Materialien.

Der Ausdruck  $\alpha^2\sigma$  in Gl. 2.50 wird als Leistungsfaktor (engl. *power factor*) bezeichnet und stellt die Fähigkeit eines Materials dar, einen Wärmestrom in elektrische Leistung zu wandeln. Für eine Maximierung von  $zT$  sollte der Leistungsfaktor demnach so groß wie möglich sein, wobei die Wärmeleitfähigkeit des Materials so gering wie möglich sein sollte. Dies erschwert eine Optimierung thermoelektrisch genutzter Materialien erheblich, da der Seebeck-Koeffizient, die elektrische Leitfähigkeit und die elektronische Wärmeleitfähigkeit über die Relaxationszeit und die Zustandsdichte bzw. Ladungsträgerkonzentration korreliert sind. So kann eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit über eine geringere Ladungsträgerkonzentration zu einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten führen und umgekehrt (vgl. Gl. 2.4 und 2.36).

Insofern existiert für thermoelektrische genutzte Halbleiter eine (temperaturabhängige) optimale Ladungsträgerkonzentration, welche typischerweise im Bereich von  $10^{19} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$  liegt [39]. Zum Erreichen dieser Ladungsträgerkonzentrationen werden die Halbleiter entsprechend hoch dotiert. Üblicherweise sind die Halbleiter bei diesen Dotierstoffkonzentration entartet, d. h. dass das Fermi-Niveau im Leitungs- bzw. Valenzband des Halbleiters liegt. Damit einher geht ein metallisches Verhalten der Halbleiter.

<sup>4</sup>Diese Unterscheidung wird in der Fachliteratur häufig nicht konsequent durchgeführt.

In Abb. 2.6 ist das Ergebnis einer Boltzmann-Transport-Simulation des Leistungsfaktors für  $n$ -dotiertes Silizium zu sehen, welches die Korrelation des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit anschaulich verdeutlicht. Die Simulation erfolgte unter der Annahme einer konstanten Relaxationszeit und zeigt bei 900 K ein Maximum des Leistungsfaktors bei einer Ladungsträgerkonzentration von ungefähr  $1 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$  [48].

Aufgrund der unterschiedlichen mittleren freien Weglängen von Ladungsträgern und Phononen, lässt sich  $zT$  theoretisch durch eine Verringerung der Gitterwärmeleitfähigkeit bei gleichzeitiger Beibehaltung der elektronischen Eigenschaften bei optimierter Ladungsträgerkonzentration steigern. Dieser Ansatz wird auch bei der Nanostrukturierung von Silizium verfolgt und entspricht dem „Phonon-Glas Elektron-Kristall“ Konzept (siehe Kapitel 1). Auf diese und weitere Strategien zur Optimierung thermoelektrisch genutzter Materialien wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

### 2.5.1 Aktuelle Strategien zur Steigerung der Effizienz

Zur Steigerung der Effizienz thermoelektrischer Generatoren werden aktuell sowohl neue Generatorkonzepte, als auch thermoelektrische Materialien für die TEG erforscht. Dabei liegt das Hauptaugenmerk der meisten Forschungsvorhaben auf der Optimierung bekannter und dem Entwickeln neuer thermoelektrischer Materialien.

#### Forschung und Entwicklung an thermoelektrischen Materialien

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, hat die Forschung und Entwicklung thermoelektrischer Materialien seit den 1990-er Jahren einen deutlichen Aufschwung erlebt. Daraus hervorgegangen sind zwei führende Strategien zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl [1]:

1. Die Erforschung und Entwicklung komplexer Kristallstrukturen mit niedriger Gitterwärmeleitfähigkeit [1].
2. Die Untersuchung von niedrig-dimensionalen Systemen und der kontrollierten Einbringung von Strukturen auf der Nanoskala [1].

Zur ersten Kategorie (komplexe Kristallstrukturen) gehören z. B. Skutterudite, wie  $\text{CoSb}_3$  ( $zT \approx 0,84$  bei  $550^\circ\text{C}$  [39]) oder  $\text{Ba}_{0,30}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$  ( $zT \approx 1,25$  bei  $630^\circ\text{C}$  [49, 50]), Clathrate, wie  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $zT \approx 1,35$  bei  $630^\circ\text{C}$  [49, 51]), Zintlphasen, wie  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ( $zT \approx 1,0$  bei  $930^\circ\text{C}$  [49, 52]), und Chalkogenide, wie  $(\text{GeTe})_{1-x}[(\text{Ag}_2\text{Te})_{1-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_y]_x$  ( $zT \approx 1,7$  bei  $430^\circ\text{C}$  [49, 53]). Zusätzlich wird an sogenannten Halb-Heusler-Verbindungen, wie z. B.  $\text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$

( $zT \approx 0,7$  bei  $530^\circ\text{C}$  [49, 54]), geforscht. Die derzeit (August 2014) höchste thermoelektrische Gütezahl von  $2,6$  bei  $650^\circ\text{C}$  wurde von Zhao *et al.* in der Gruppe von Kanatzidis an Zinnselenid entlang der  $b$ -Achse des Einkristalls gemessen [55]. Ein guter Überblick über komplexe Kristallstrukturen für thermoelektrische Anwendungen ist in den Ref. [39, 49] zu finden.

Zur zweiten Kategorie (Nanostrukturen) gehören Nanodrähte, wie Silizium-Nanodrähte ( $zT \approx 1,0$  bei  $-70^\circ\text{C}$  [56]), Übergitter, wie  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  Übergitter ( $zT \approx 2,4$  bei Zimmertemperatur [15]), nanostrukturierte Volumenthermoelektrika, wie  $n$ -Typ SiGe ( $zT \approx 1,3$  bei  $900^\circ\text{C}$  [57]) und Nanokomposite, wie (PbTe–SrTe(4 Mol.-%) dotiert mit 2 Mol.-% Na) mit  $zT \approx 2,2$  bei  $640^\circ\text{C}$  [58]. In den Ref. [1, 2, 59–61] wird ein umfassender Überblick über die Fortschritte in der Erforschung nanostrukturierter Thermoelektrika gegeben.

Hand in Hand mit diesen beiden führenden Strategien werden folgende, grundlegende Strategien verfolgt, um die thermoelektrische Gütezahl zu steigern:

- Anpassung der Bandstruktur: Hierbei wird mittels Nanostrukturierung und Dotieren versucht die Zustandsdichte beim Fermi-Niveau zu erhöhen, die effektive Masse der Ladungsträger zu verringern und eine geringe Streuung der Ladungsträger einzustellen [62]. So kann beispielsweise die Zustandsdichte erhöht werden, indem mit Fremdatomen ein resonantes Energie-Niveau nahe dem Fermi-Niveau erzeugt wird [60, 63].
- Energie-Filterung niederenergetischer Ladungsträger: Gl. 2.30 zeigt, dass Ladungsträger mit  $E < \mu_F$  den Betrag des Seebeck-Koeffizient reduzieren. Mit dem Konzept der Filterung niederenergetischer Ladungsträger wird versucht, den Seebeck-Koeffizient zu erhöhen, indem Ladungsträger mit  $E < \mu_F$  am Transport gehindert werden [60]. Dies wurde beispielsweise erfolgreich an nanostrukturiertem PbTe gezeigt [64].

Darüber hinaus existieren weitere Ansätze zur Optimierung thermoelektrischer Materialien, auf welche an dieser Stelle jedoch nicht mehr eingegangen wird.

### Konzepte zur Realisierung von TEG

Neben dem konventionellen Aufbau eines TEG, wie es in Abb. 2.5 zu sehen ist, existieren einige Abwandlungen und alternative Konzepte zur Realisierung von TEG. Dazu gehören u. a. vielschichtige TEG mit aufeinander aufgebrachten thermoelektrischen Modulen, segmentierte Thermoelektrika innerhalb konventioneller TEG und miniaturisierte TEG, welche mit elektrochemischen Methoden oder Dünnschichttechnologien hergestellt werden können [65–67]. Zudem gibt es Konzepte zur Realisierung von TEG auf der Basis von  $p$ - $n$ -Übergängen [68–70]. Diese TEG besitzen möglicherweise



eine höhere Effizienz als konventionelle TEG aus vergleichbaren  $p$ - und  $n$ -Materialien und benötigen keine Metallisierung der Heißseite [5]. Weiterhin existieren Konzepte zur horizontalen oder vertikalen Integration von thermoelektrisch nutzbaren Nanodrähten zu einem TEG [5]. Darüber hinaus entwickelte die Firma *O-Flexx Technologies GmbH* TEG, welche direkt an die Wärmequelle geschweißt werden können und somit eine bessere thermische Ankopplung ermöglichen [5]. Bei diesem Design werden besonders dünne Thermoelektrika über eine schmale Lücke zwischen zwei Wärmeleitern aufgebracht, was den Materialverbrauch an den mitunter teuren thermoelektrischen Materialien deutlich reduziert [5].

### Stand der Technik konventioneller TEG

Aus der Fachliteratur lässt sich der gegenwärtige Stand der Technik konventioneller TEG nur eingeschränkt abschätzen, da es nur eine geringe Anzahl an Publikationen zu thermoelektrischen Modulen gibt. In Ref. [71] aus dem Jahr 2013 wird ein konventioneller TEG auf Basis der Halb-Heusler Verbindung  $\text{Zr}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NiSn}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}$  präsentiert, welcher bei  $T_h = 530^\circ\text{C}$  und  $T_k = 30^\circ\text{C}$  ein  $ZT$  von ca. 0,44 und eine maximale Flächenleistungsdichte von ca.  $3920\text{ W/m}^2$  (bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials) aufweist. In einem Review-Artikel [72] aus dem selben Jahr wird ein TEG auf der Basis der Oxide  $p\text{-Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{0,9}$  und  $n\text{-Zn}_{0,98}\text{Al}_{0,02}\text{O}$  vorgestellt, welcher bei  $T_h = 630^\circ\text{C}$  und  $T_k = 140^\circ\text{C}$  eine maximale Flächenleistungsdichte von ca.  $453\text{ W/m}^2$  aufweist. Der in Ref. [73] präsentierte TEG auf der Basis der Heusler-Verbindung  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  weist bei  $\Delta T = 180\text{ K}$  eine maximale Flächenleistungsdichte von ca.  $680\text{ W/m}^2$  auf (bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials). Ein aktueller Vergleich (Mai 2014) kommerziell erhältlicher TEG wird in Ref. [74] vorgenommen. Dabei werden insgesamt 21 TEG von 9 Herstellern verglichen, wobei die maximal zulässige Temperaturdifferenz der TEG  $80\text{ K}$  nicht überschreitet. Dies legt die Vermutung nahe, dass die verglichenen TEG auf der Basis von Bismuttellurid bestehen. Die angegebenen maximalen Leistungen der kommerziellen TEG liegen zwischen  $3\text{--}310\text{ W}$ . Im Allgemeinen sind die derzeit kommerziell erhältlichen thermoelektrischen Module nur bis zu Temperaturen von  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  einsatzfähig. Die wissenschaftlichen Arbeiten zu konventionellen TEG zeigen jedoch, dass es einige vielversprechende Ansätze zur Entwicklung hohtemperaturstabiler TEG gibt.



## 3 Herstellung von nanokristallinem Silizium

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete nk-Si wird mit einem Stromsinterverfahren aus Si-NP hergestellt. Die Si-NP werden in einem Gasphasenprozess synthetisiert, was einem „bottom-up“-Prozess<sup>1</sup> (dt. *von unten nach oben*) entspricht, da die Si-NP mittels chemisch-physikalischer Prozesse durch Selbstorganisation entstehen. Das Stromsinterverfahren ermöglicht die Herstellung kompakter Festkörper aus Nanopartikeln unter Beibehaltung einer intrinsischen Nanostruktur. Auch dieses Herstellungsverfahren entspricht einem bottom-up-Ansatz, womit die komplette Prozesskette zur Herstellung des nk-Si einer bottom-up-Strategie folgt. Im Folgenden werden sowohl die Gasphasensynthesen, welche zur Erzeugung der Bor-dotierten Silizium-Nanopartikel (**Si:B-NP**) bzw. Phosphor-dotierten Silizium-Nanopartikel (**Si:P-NP**) eingesetzt werden, als auch das Stromsinterverfahren erläutert.

### 3.1 Chemische Gasphasensynthese von Nanopartikeln

Chemische Gasphasensynthesen ermöglichen, je nach Syntheseverfahren, die kontrollierte Herstellung von Nanopartikeln mit zugeschnittenen Eigenschaften, wie z. B. Partikelgröße, Reinheit, Kristallinität, Agglomerationsgrad, chemische Homogenität und Stöchiometrie [75]. Die Erzeugung von Nanopartikeln setzt dabei eine übersättigte Gasphase voraus, welche thermodynamisch instabil gegenüber der Bildung von Feststoff ist [76]. Sofern der Grad der Übersättigung ausreichend ist und die Reaktions- bzw. Kondensationskinetik es erlaubt, kommt es zur homogenen Erzeugung nanopartikulärer Kondensationskeime [76]. Nach Bildung der Keime kommt es durch Kondensation oder Reaktionen der Gasphasenmoleküle eher zu einem Partikelwachstum der bereits bestehenden Keime, als zur Erzeugung neuer Kondensationskeime [76]. Zur Erzeugung kleiner Partikel ist es daher notwendig, einen hohen Übersättigungsgrad mit einer hohen Kondensationskeimdichte zu erreichen und das System sehr schnell abzukühlen [76].

---

<sup>1</sup>Im Gegensatz zur Gasphasensynthese stellt z. B. die Herstellung von Si-NP mittels Mahlen von Silizium in einer Kugelmühle einen „top-down“-Ansatz (dt. *von oben nach unten*) dar, welcher z. B. zur Herstellung von Si-NP in Ref. [24] angewandt wurde.

Temperaturabhängig koagulieren die einzelnen Partikel nach der Partikelbildung zu Agglomeraten [76]. Bei genügend hohen Temperaturen koaleszieren (sintern) die Partikel schneller als dass sie koagulieren [76]. Bei niedrigen Temperaturen findet das Sintern vernachlässigbar langsam statt, so dass es zu losen Agglomeraten mit offenen Strukturen kommt [76]. Eine schnelle Abkühlung ermöglicht somit die Synthese kleiner, nicht hart-agglomerierter Partikel [75]. Insofern ist eine Kontrolle der Koagulations- und Koaleszenzdynamik essentiell zur Erzeugung von Nanopartikeln mit zugeschnitten Eigenschaften [76].

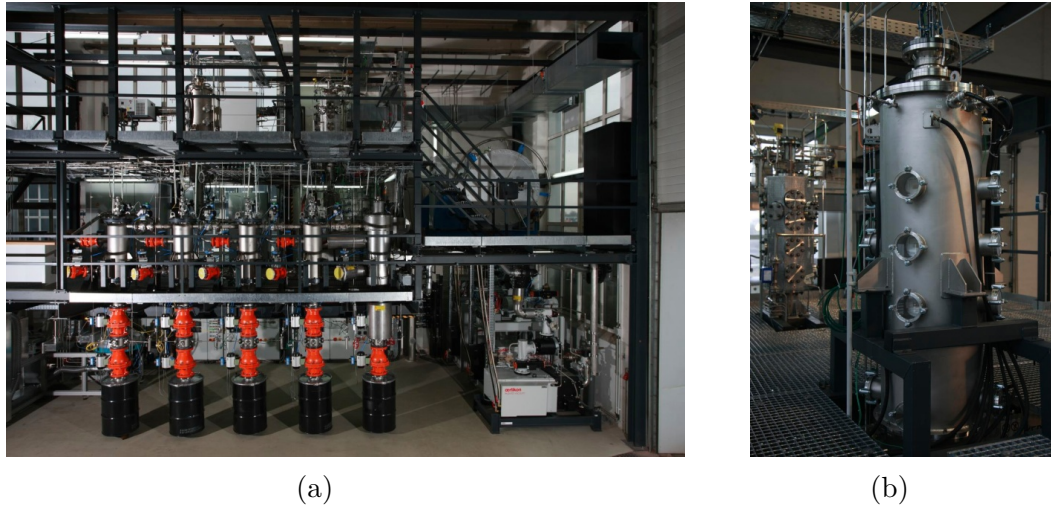
Ein entscheidender Vorteil der chemischen Gasphasensynthese liegt in der Möglichkeit, den Syntheseprozess kontinuierlich ablaufen zu lassen. Dadurch ist ein Herstellungsprozess nach industriellen Ansprüchen möglich. Ein weiterer Vorteil ist durch die Option der Zuführung verschiedener gasförmiger Präkursoren in den Reaktor gegeben. Dadurch ist es möglich, Materialien zu dotieren oder Legierungen und Komposite herzustellen. Die kinetische Kontrolle der Gasphasensynthese erlaubt es dabei metastabile Materialien zu erzeugen, bei denen mehr Dotierstoff eingebaut ist, als durch die thermodynamische Löslichkeit gestattet ist.

In den beiden folgenden Abschnitten werden die chemische Gasphasensynthese zur Erzeugung von Si:B-NP in einem Heißwandreaktor und die Synthese zur Erzeugung von Si:P-NP in einem Plasmareaktor erläutert.

#### 3.1.1 Si:B-Nanopartikelsynthese im Heißwandreaktor

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Si:B-NP wurden am Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e. V. in Duisburg in einem aufskalierten Heißwandreaktor synthetisiert. Die Pilotanlage, welche in Abb. 3.1 dargestellt ist, kann mit einer Produktionsrate von bis zu 0,75 kg/h [77] Partikelmengen im Technikumsmaßstab erzeugen und zeigt somit die Skalierbarkeit der Technologie.

Bei der chemischen Gasphasensynthese der Si:B-NP werden die Präkursoren Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) zusammen mit einem Trägergas bzw. Schleiergas in den aufskalierten Heißwandreaktor eingedüst. Das Gas besteht dabei entweder aus einem Gemisch aus Argon (Ar) und Wasserstoffgas ( $\text{H}_2$ ) oder einem Gemisch aus Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und  $\text{H}_2$ . Das Schleiergas hüllt die reaktiven Gase  $\text{SiH}_4$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  ein und schirmt diese von der Reaktorwand ab, um eine Kondensation der reaktiven Gase an der Wand zu verhindern [77]. Druck und Temperatur des Heißwandreaktors können bei der Si:B-NP-Synthese zwischen 150–1000 mBar und 900–1100 °C eingestellt werden [77]. Unmittelbar nach der Eindüsung in den Reaktor zersetzen sich die reaktiven Gase und erzeugen eine übersättigte Dampfphase. In der übersättigten Phase bilden sich, wie oben beschrieben, Kondensationskeime, an denen das Partikelwachstum beginnt. Über variierbare Gasflüsse der Präkursoren ist es möglich, die Konzentration an  $\text{SiH}_4$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  einzustellen und somit Si:B-NP mit unterschiedlichen Dotierstoffkonzentrationen herzustellen. Dotierstoffkonzentration,



**Abb. 3.1** (a) Fotografie der Pilotanlage am IUTA zur Gasphasensynthese der Si-NP und (b) des dazu eingesetzten Heißwandreaktors (aus Ref. [25]).

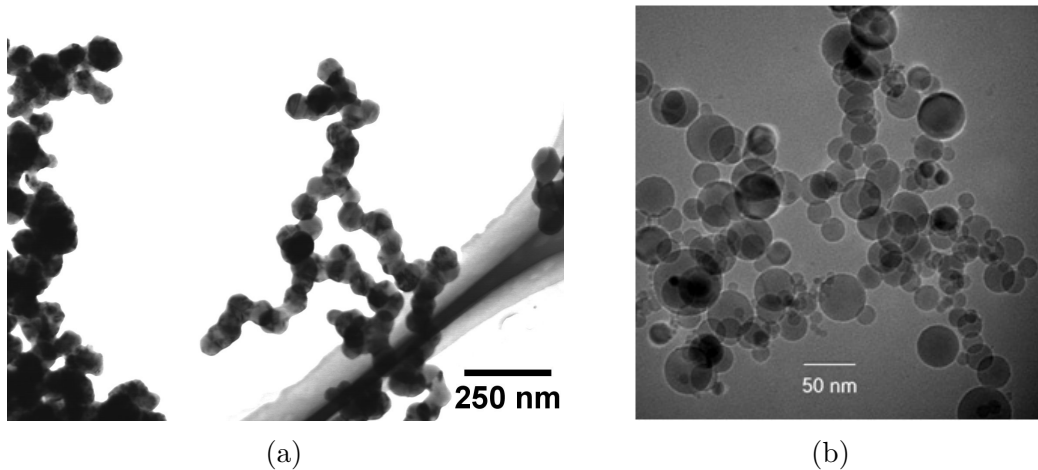
Synthesedruck und -temperatur der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Si:B-NP sind in Tab. C.1 aufgelistet.

#### 3.1.2 Si:P-Nanopartikelsynthese im Plasmareaktor

Die Si:P-NP, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, wurden von Nils Petermann in einem Plasmareaktor des Instituts für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen in der Arbeitsgruppe „Nanopartikelsynthese“ synthetisiert. Der Plasmareaktor wird mit einer *Cyranus* Plasma Quelle der *iplas GmbH* und einem 6 kW Mikrowellengenerator betrieben [78]. Für die Synthese der Si:P-NP werden die reaktiven Gase Silan und Monophosphan ( $\text{PH}_3$ ) zusammen mit einem Gasgemisch aus  $\text{H}_2$  und Ar in das Plasma des Reaktors eingedüst. Die reaktiven Gase zersetzen sich in dem 1000–2000 K heißen Plasma [78] und bilden die benötigte, übersättigte Phase. Durch die sehr hohen Temperaturgradienten und die kinetische Kontrolle bei der Plasmareaktor-Synthese, ist es möglich, überwiegend weich-agglomerierte, einkristalline Partikel zwischen 4–50 nm zu synthetisieren [78]. Die Syntheseparameter der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Si:P-NP sind in Tab. C.2 aufgelistet.

#### 3.1.3 Eigenschaften der Nanopartikel

Die massenbezogenen spezifischen Oberflächen der synthetisierten Nanopartikel wurden mit BET-Messungen bestimmt und sind in den Tabellen in Anhang C aufgelistet. Die Abkürzung BET steht für die Entwickler - Brunauer, Emmett



**Abb. 3.2** (a) Hellfeld REM-Aufnahme im Transmissionsmodus von Si:B-NP der Charge HWR04. Die Partikel wurden im Heißwandreaktor synthetisiert und sind hart-agglomeriert. (b) TEM-Aufnahme von Si:P-NP, welche im Plasmareaktor synthetisiert wurden und weich-agglomeriert sind (aus Ref. [78]).

und Teller - der Messmethode. Die durchschnittlichen Kristallitgrößen der Nanopartikel dreier Si:B-NP-Chargen wurden mit Messungen der Röntgendiffraktion (**XRD**, engl. *X-ray diffraction*) bestimmt. Die Kristallitgrößen sind in Tab. C.1 eingetragen. Außerdem wurden die Partikel mit einem Rasterelektronenmikroskop (**REM**) und einem Transmissionselektronenmikroskop (**TEM**) untersucht (siehe Abb. 3.2).

Sowohl die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, als auch die BET-Messungen (vgl. Tab. C.1 und C.2) zeigen, dass die Nanopartikel aus dem Plasmareaktor weich-agglomeriert sind. Im Gegensatz dazu sind die Nanopartikel aus dem Heißwandreaktor hart-agglomeriert, was mit einer geringeren massenbezogenen spezifischen Oberfläche einhergeht. Prinzipiell ist die Morphologie der Nanopartikel von entscheidender Bedeutung, da diese direkten Einfluss auf die Nano- bzw. Mikrostruktur und damit auf die thermoelektrische Gütezahl des nk-Si hat (siehe Abschnitt 5.2.1).

Da Silizium an Luft schnell oxidiert, enthalten die Si-NP neben Silizium und Bor bzw. Phosphor auch Sauerstoff. Dies ist bei der gegenwärtigen Prozessführung unausweichlich, da die Partikel bei den im Anschluss an die Synthese folgenden Handhabungen, wie z. B. beim Stromsintern, mit Luft in Kontakt kommen. Darüber hinaus enthalten die Si-NP Wasserstoff [77, 79], worauf in Abschnitt 6.2.1 näher eingegangen wird.

## 3.2 Stromsintern von Silizium-Nanopartikeln

Um aus den Si-NP kompakte Festkörper herzustellen, werden die Partikel mit einem Stromsinterverfahren verdichtet. Das Stromsinterverfahren bietet den Vorteil sehr schneller Heiz- und Kühlraten. Insofern können die Prozesszeiten kurz gehalten werden, wodurch das Kornwachstum des Siliziums nur über einen kurzen Zeitraum stattfinden kann. Dadurch ist es möglich, die durch die Partikel eingebrachte nanostrukturelle Dimension im verdichteten Festkörper zu erhalten.

Das Stromsinterverfahren hat in der englischsprachigen Fachliteratur viele synonyme Bezeichnungen. Zu diesen gehören „Spark-Plasma-Sintering“ (SPS, dt. *Funken-Plasma-Sintern*), „Current-Activated, Pressure-Assisted Densification“ (CAPAD, dt. *Strom-Aktivierte, Druck-Unterstützte Verdichtung*), „Field Assisted Sintering Technique“ (FAST, dt. *Feld-Unterstützte Sinterertechnologie*) und „Pulsed Electric Current Sintering“ (PECS, dt. *Gepulstes Elektrisches Stromsintern*) [80–83]. All diese Bezeichnungen beziehen sich auf die gleiche Technologie des Stromsinterns, welche prinzipiell zwei entscheidende Vorteile aufweist. Erstens ist es eine sehr effiziente Technologie mit der einzigartige Materialien in kurzer Zeit bei relativ niedrigen Temperaturen hergestellt werden können [80]. Zweitens ist es mit dem Stromsintern möglich, Materialien herzustellen, welche sich mit alternativen Sintermethoden nur sehr schwer oder gar nicht herstellen lassen [80].

Prinzipiell wird beim Stromsintern das zu versinternde Material bzw. Pulver in eine Matrize (üblicherweise ein Hohlzylinder) eingefüllt und mittels zweier Stempel kompaktiert. Aufgeheizt wird das Pulver über einen hohen elektrischen Gleichstrom der durch die Stempel und das Pulver und/oder die Matrize fließt. Die resistive Heizung des Systems ermöglicht die hohen Heizraten. Ob der elektrische Strom dabei hauptsächlich durch das Pulver oder die Matrize fließt, ist zum einen von der Leitfähigkeit des Pulvers und zum anderen von der Prozessführung abhängig. Nicht leitfähige Pulver benötigen eine leitfähige Matrize und werden über die Aufheizung der Matrize indirekt geheizt. Sofern das Pulver leitfähig ist, kommt es zum Stromfluss durch das Pulver. Damit wird das Pulver direkt geheizt, was eine besonders effektive Methode des Aufheizens ist. Wird eine nicht leitfähige Matrize verwendet oder zwischen der Matrize und dem Pulver eine elektrische Isolationsschicht eingebracht, wird das Pulver ausschließlich direkt geheizt<sup>2</sup>.

Die bedeutsamsten Parameter beim Stromsintern sind die Haltetemperatur, die Heiz- und Kühlrate sowie der Druck. Der Druck ist der wichtigste Parameter beim Stromsintern [80], wobei höhere Drücke zu dichteren Materialien führen. Die meisten stromgesinterten Materialien erreichen eine volle Dichte bei 0,5–0,8 der homologen Temperatur  $T/T_m$ , wobei  $T_m$  die Schmelztemperatur des Materials ist [80]. Materialien mit einem stark kovalenten Bindungscharakter, wie Silizium, benötigen

---

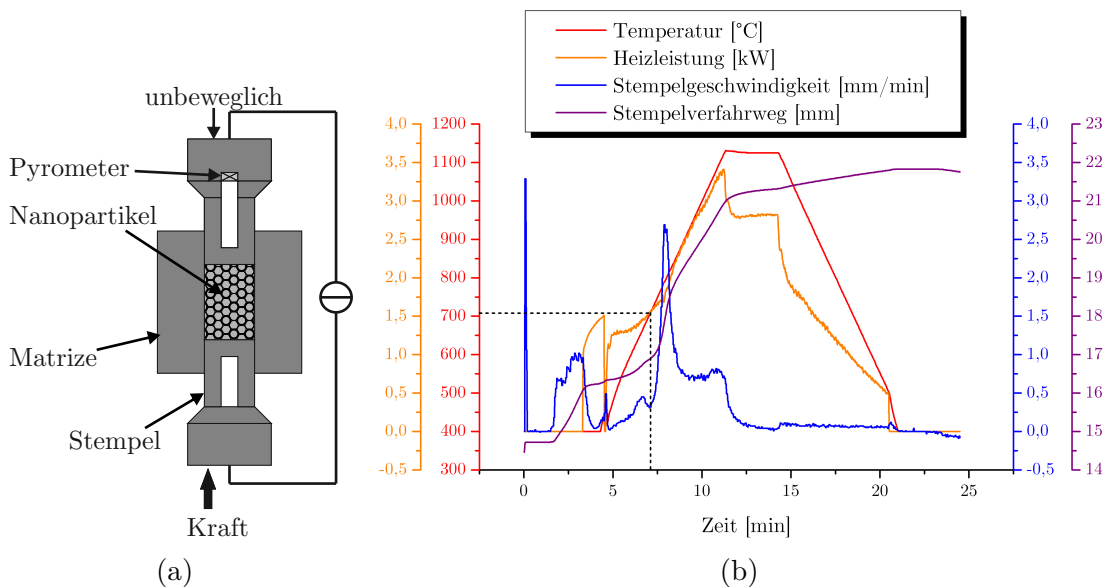
<sup>2</sup>In der Praxis kann es, aufgrund einer unvollständigen Isolationswirkung der elektrischen Isolationsschicht, trotzdem zu einem zusätzlichen Stromfluss durch die Matrize kommen



eine homologe Temperatur von nahezu 1, um volle Dichte zu erreichen [80]. Hohe Heizraten reduzieren die Dauer bei Temperaturen, bei denen die Materialien durch Oberflächendiffusion eher vergrößern, als durch Korn- oder Volumendiffusion verdichten [80]. Gepulste Ströme haben praktisch keinen Effekt beim Stromsintern, wichtig ist nur der Strom an und für sich [80]. Eventuell erhöht der Strom die Diffusivität und unterstützt somit die Verdichtung des Materials [80].

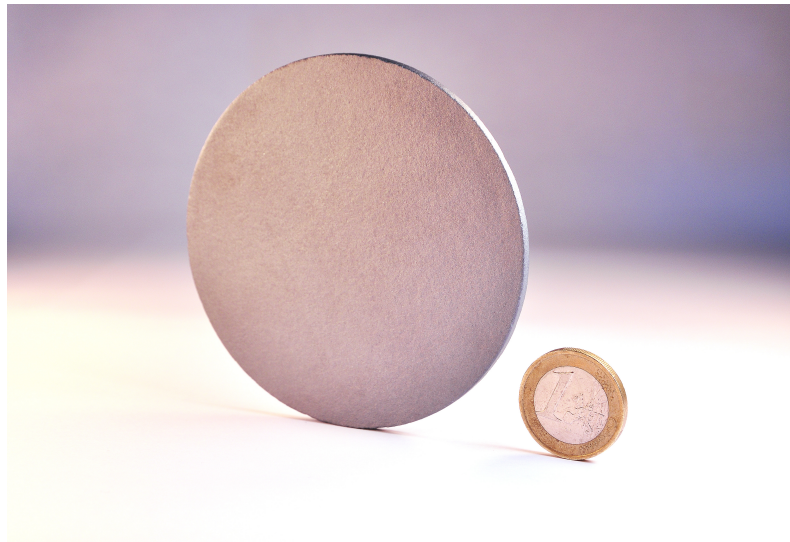
#### 3.2.1 Prozessführung des Stromsinterns

Die Si-NP werden mit der Stromsinteranlage *HP D 5/2* der *FCT Systeme GmbH* gesintert. In Abb. 3.3(a) ist eine schematische Darstellung der Stromsintervorrichtung zu sehen. Für eine Stromsinterung werden ca. 2,5 g Nanopartikel in eine Matrize mit einem Innendurchmesser von ca. 20 mm und einem Außendurchmesser von ca. 40 mm eingefüllt. Um eine Versinterung der Partikel mit der Matrize zu verhindern, wird die Innenwand der Matrize mit Graphitfolie ausgekleidet. Sofern mit einer elektrischen Isolationsschicht gesintert werden soll, wird die Graphitfolie zuvor einseitig mit Bornitrid besprüht. Vor der Installation des Werkzeugs (Matrize + Stempel) in der Sinteranlage wird das Pulver mit den Stempeln in einer pneumatischen Presse vorkompaktiert. Um thermische Verluste beim Sintern zu reduzieren, wird die in die Sintervorrichtung installierte Matrize mit Graphitfilz ummantelt.



**Abb. 3.3** (a) Schematische Darstellung der Stromsintervorrichtung. (b) Sinterprotokoll der Probe TGV019. Dargestellt sind die mit dem Pyrometer gemessene Temperatur (rot), die elektrische Heizleistung (orange), die Stempelgeschwindigkeit (blau) und der absolute Stempelverfahrweg (purpur).





**Abb. 3.4** Fotografie einer nk-Si:B-Probe mit 80 mm Durchmesser. Die Probe wurde im Auftrag der Universität Duisburg-Essen von der *FCT Systeme GmbH* mit der Sinteranlage *HP D 25* gesintert.

Das Sintern einer Probe dauert, je nach Prozessführung, typischerweise zwischen 20–30 Min. Beispielhaft sind in Abb. 3.3(b) Auszüge des Sinterprotokolls der Probe TGV019 zu sehen. Das Protokoll zeigt den zeitlichen Verlauf der mit dem Pyrometer gemessenen Temperatur, der elektrischen Heizleistung, der Stempelgeschwindigkeit und des absoluten Stempelverfahrwegs. Da das Pyrometer nur Temperaturen  $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  messen kann, beginnt die Temperaturmessung des Pyrometers erst bei ca. 4:20 Min. Bis 3:20 Min. wird das Pulver ohne Heizung verdichtet, bis eine Presskraft von 11 kN erreicht ist. Ab 3:20 Min. wird das Pulver zusätzlich mit 30 % der maximalen Heizleistung verdichtet, bis die Heizleistung mit dem Pyrometer ab ca. 4:20 Min. dynamisch geregelt werden kann. Bei ungefähr  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$  kommt es zu einer sprunghaften Verdichtung, was an der rapide steigenden Stempelgeschwindigkeit bei ca. 7:05 Min. zu erkennen ist (gestrichelte Linien). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Pulver bis ca.  $710\text{ }^{\circ}\text{C}$  elektrisch nicht leitfähig<sup>3</sup>, was mit einem Stromfluss durch das Pulver und einer damit verbundenen, direkten Aufheizung und sehr starken Verdichtung des Pulvers einhergeht.

Nach dem Stromsintern ist das nk-Si vollständig mit den Graphitfolien, welche in die Matrizen eingesetzt wurden (zwischen Stempel und Pulver + zwischen Matrizeninnenwand und Pulver), ummantelt. Diese wird für alle weiteren Untersuchungen oder Prozessierungen entfernt. Dazu werden die Proben mit der Schleifmaschine *TegraPol-21* der *Struers GmbH* und grobkörnigem Schleifpapier (120–220er Körnung) abgeschliffen.

In Abb. 3.4 ist eine Fotografie einer stromgesinterten Probe mit 80 mm Durch-

<sup>3</sup>Eventuell bricht bei dieser Temperatur die Oxidhülle der Si-NP auf (vgl. Abschnitt 3.2.2).

messer aus Bor-dotierten, nanokristallinen Silizium (nk-Si:B) gezeigt. Die Probe wurde im Auftrag der Universität Duisburg-Essen von der *FCT Systeme GmbH* mit der Sinteranlage *HP D 25* gesintert. Zum Sintern wurden 40 g Si:B-NP verwendet. Damit wurde die Skalierbarkeit des Stromsinterns der Si-NP demonstriert.

#### Variation der Sinterparameter

Um die Homogenität und thermoelektrische Gütezahl des nk-Si zu optimieren, wurden verschiedene Parameter beim Sintern variiert. Dabei wurde der Stabilität und Homogenität der Proben Vorrang vor einer optimalen Gütezahl gegeben. Da die Si:P-NP nur in knappen Mengen verfügbar waren und fast ausschließlich zur Herstellung der TEG verwendet wurden, wurde die Optimierung hauptsächlich mit Si:B-NP durchgeführt.

Die Haltetemperaturen wurden zwischen 950 °C und 1350 °C variiert. Unter der Annahme<sup>4</sup>, dass der Schmelzpunkt der Si-NP dem von einkristallinen Silizium entspricht ( $T_m = 1414$  °C [85]), entspricht dies 0,67 bis 0,96 der homologen Temperatur. Die Dichten der gesinterten Proben betrugen dabei stets mehr als 95 % der Dichte von einkristallinem Silizium  $\rho_{m(\text{Si,Lit.})} = 2,329$  g/cm<sup>3</sup> [30], wobei  $\rho_m$  die Massendichte ist. Ein Histogramm der gemessenen Dichten der nk-Si-Proben ist in Anhang D dargestellt. Es hat sich herausgestellt, dass beim Sintern von Si:P-NP bei Haltetemperaturen über 1100 °C Brüche der gesinterten Probe auftreten können. Das gleiche wurde bei Si:B-NP festgestellt, welche bei Haltetemperaturen über 1200 °C gesintert wurden.

Die Heiz- und Kühlrate wurde zwischen 100–400 K/min variiert, wobei 400 K/min die maximale Heizrate der Sinteranlage ist. Die Heizrate, ab der die gesinterten Proben instabil werden können, beträgt für Si:P-NP 100 K/min. Si:B-NP können, ohne ein Zerschlagen der Proben zu verursachen, mit einer Heizrate von 400 K/min gesintert werden. Die Kühlrate, ab der die gesinterten Proben instabil werden können, beträgt für Si:P-NP 100 K/min und für Si:B-NP 200 K/min.

Die Haltezeit wurde zwischen 3–5 Min. variiert und wurde prinzipiell so kurz gehalten, um die Vergrößerung der Kristallite des Siliziums zu reduzieren. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die Stempel nach 5 Min. Haltezeit nahezu vollständig stoppen, was einer abgeschlossenen Verdichtung entspricht. Die Presskraft wurde nicht variiert und betrug bei allen Sinterungen 11 kN, was der maximal zulässigen Kraft bei den verwendeten Matrizen und einem Druck von ca. 35 MPa entspricht.

---

<sup>4</sup>Nach den Ergebnissen von Farrell und Van Sielen [84], wird der Schmelzpunkt von kovalent gebundenen Halbleiternanopartikeln geringer reduziert, als der von Nanopartikeln aus Metall. Eine Abschätzung mit den Resultaten aus Ref. [84] zeigt, dass eine signifikante größenbedingte Schmelzpunktreduktion der Si-NP aus der Gasphasensynthese nicht auftritt.

**Tab. 3.1** Optimierte Parameter zum Stromsintern der Si-NP. Die Parameter wurden unter Berücksichtigung der thermoelektrischen Güte, Homogenität und Stabilität der nk-Si-Proben ermittelt.

Parameter	Si:B-NP	Si:P-NP
Atmosphäre	Vakuum	Vakuum
Presskraft *	11 kN	11 kN
Haltezeittemperatur *	1200 °C	1100 °C
Haltezeit *	5 Min.	5 Min.
Heizrate	400 K/min	100 K/min
Kühlrate	200 K/min	100 K/min
Pulsmodus	Nein	Nein
Bornitrid-Isolierung	Nein	Nein
Graphitfilz-Ummantlung	Doppellagig	Doppellagig

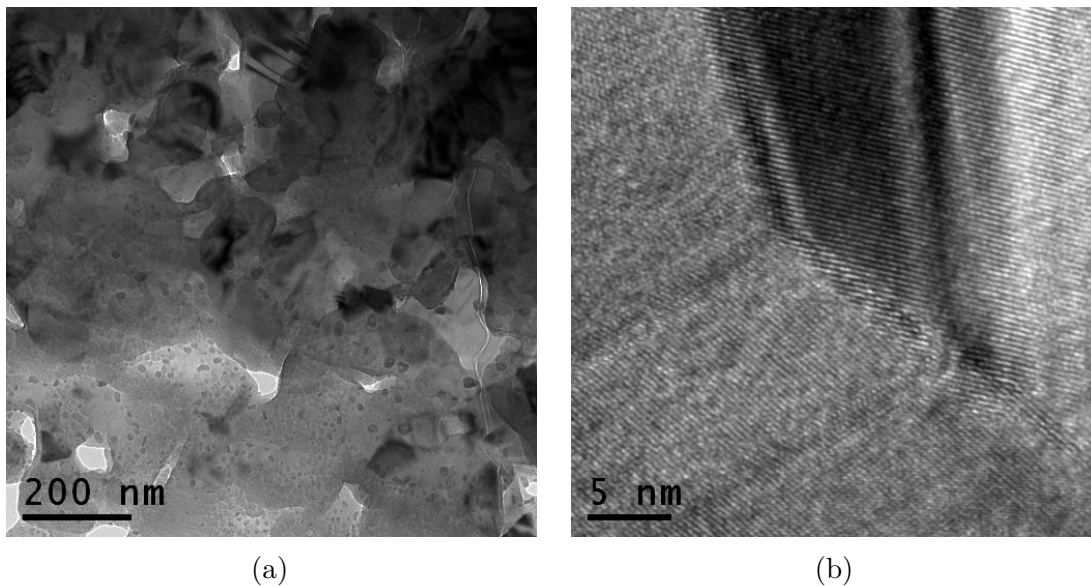
\* Diese Parameter sollten bei einer zukünftigen Optimierung zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl weiter angepasst werden (siehe Abschnitt 5.2.4).

Generell fanden alle Sinterungen unter Vakuum statt. Weiterhin wurden die Sinterungen mit und ohne Bornitrid als elektrischer Isolierung durchgeführt. Es wurde der Einfluss eines gepulsten Gleichstroms untersucht, sowie der Einfluss einer doppel-lagigen Graphitfilz-Ummantlung der Matrice. Die Sinterparameter der nk-Si-Proben, welche in dieser Arbeit untersucht werden, sind vollständig in Anhang E tabellarisiert. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten optimierten Sinterparameter sind in Tab. 3.1 aufgelistet. Die Ergebnisse der thermoelektrischen Untersuchungen zu den Parametervariationen werden in Abschnitt 5.2 vorgestellt.

### 3.2.2 Strukturelle Eigenschaften der stromgesinterten Proben

#### Mikrostruktur der stromgesinterten Proben

Die gesinterten Proben weisen eine nanokristalline Mikrostruktur auf, wie die TEM-Aufnahmen in Abb. 3.5 zeigen. Deutlich ist die hohe Korngrenzendichte in Abb. 3.5(a) zu sehen, welche maßgeblich für die Reduzierung der Gitterwärmeleitfähigkeit verantwortlich ist. In Tab. 3.2 sind die mittels XRD gemessenen, durchschnittlichen Kristallitgrößen von 5 nk-Si-Proben aufgelistet. Die durchschnittlichen Kristallitgrößen und die Gitterkonstanten  $g$  wurden durch Auswertung der XRD-Diffraktogramme mit der Analysesoftware *MAUD* [86] und dem kristallographischen Datensatz für Silizium aus Tab. J.1 bestimmt. Die gemessenen durchschnittlichen Kristallitgrößen liegen zwischen 43–184 nm, was wiederum die nanokristalline Mikrostruktur belegt. Die Gitterkonstanten sind in Prozent des Literaturwerts der Gitterkonstante



**Abb. 3.5** (a) TEM-Aufnahme einer nk-Si-Probe, die den hohen Grenzflächenanteil deutlich darstellt. (b) Hochauflösende TEM-Aufnahme, welche einige Korngrenzen in nur wenigen Nanometer Abstand gut erkennen lässt. Die TEM-Aufnahmen wurden von Ralf Theissmann am Lehrstuhl der Nanostrukturtechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

von Silizium  $g_{(\text{Si,Lit.})} = 5,43102 \text{ \AA}$  [30] angegeben. Da der Atomradius von Silizium ( $1,17 \text{ \AA}$  [87]) größer ist als der von Bor ( $0,89 \text{ \AA}$  [87]), verringert sich nach Vegard's Gesetz die Gitterkonstante des Siliziums beim substitutionellen Einbau von Bor [87]. Dies steht - mit Ausnahme der Probe TGV019 - in Einklang mit den gemessenen Gitterkonstanten der nk-Si:B-Proben. Die relativ geringe Gitterkonstante der mit 2 % Bor dotierten nk-Si:B-Probe TGV039, lässt darauf schließen, dass diese Probe besonders viel substitutionell eingebautes Bor enthält, was in Anbetracht der sehr hohen Sintertemperatur und Abkühlrate ( $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $400 \text{ K/min}$ ) plausibel ist. Allerdings führten diese extremen Parameter auch zu einem Zerbrechen der Probe.

#### Homogenität der stromgesinterten Proben

Beim Stromsintern der Si-NP tritt der Peltier-Effekt auf [88], welcher aufgrund der hohen Stromstärken signifikante Auswirkungen auf die Temperaturverteilung beim Sintern und damit auf die Homogenität des nk-Si haben kann. Da die Heizleistung beim Stromsintern maßgeblich über die elektrische Stromstärke geregelt wird und das Sintern der Nanopartikel bei ungefähr  $5 \text{ V}$  geschieht, können beim Sintern der Si-NP, je nach Haltezeit, Stromstärken von bis zu  $1000 \text{ A}$  und mehr auftreten. Bei einer Haltezeit von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt die Stromstärke beim Sintern ungefähr  $500 \text{ A}$ . Mit Gl. 2.22 lässt sich der Peltier-Koeffizient einer typischen nk-Si:B-Probe bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  mittels der gemessenen Seebeck-Koeffizienten zu ungefähr

**Tab. 3.2** Mittels XRD gemessene, durchschnittliche Kristallitgrößen und Gitterkonstanten von 5 nk-Si:B-Proben. Die Gitterkonstanten sind in Prozent des Literaturwerts der Gitterkonstante von Silizium ( $g_{\text{(Si,Lit.)}} = 5,43102 \text{ \AA}$  [30]) angegeben.

nk-Si:B-Probe	Si-NP-Charge	Haltetemperatur beim Sintern [°C]	Durchschnittliche Kristallitgröße [nm]	$\frac{g}{g_{\text{(Si,Lit.)}}}$ [%]
TGV022	HWR01	950	43	99,97
TGV012	HWR01	975	44	99,99
TGV010	HWR01	1075	78	99,97
TGV019	HWR01	1125	80	100,02
TGV039	HWR03	1350	184	99,81

0,34 V abschätzen. Da der Seebeck-Koeffizient des nk-Si viel größer als der Seebeck-Koeffizient von Graphit ist (vgl. Ref. [89]), lässt sich der Peltier-Koeffizient der Graphitfolie bei einer Abschätzung der Peltier-Leistung vernachlässigen. Mit Gl. 2.19 lässt sich die Heiz- bzw. Kühlleistung aufgrund des Peltier-Effekts bei  $I = 500 \text{ A}$  und  $\Pi = 0,34 \text{ V}$  somit zu ungefähr 170 W abschätzen. Bei einer Haltetemperatur von 1000 °C und einer Heizleistung von 2,3 kW entspricht dies ca. 13 % der elektrischen Heizleistung<sup>5</sup>.

Aufgrund dieses zusätzlichen Heiz- bzw. Kühleffekts und des damit einhergehenden axialen Temperaturgradienten, ist die Mikrostruktur des nk-Si in axialer Richtung inhomogen. Die Probenseite, welche durch den Peltier-Effekt zusätzlich geheizt wird ist besonders dicht, wohingegen die gekühlte Seite leicht porös ist [88]. Wie sich bei der Variation der Sinterparameter herausgestellt hat, lässt sich diese Inhomogenität durch eine doppelte Ummantlung der Matrize mit Graphitfilz effektiv reduzieren. Zudem zeigte sich, dass ein gepulster Gleichstrom die Inhomogenität, anstatt zu reduzieren, aufrecht erhält.

Neben eines axialen Temperaturgradienten, kann beim Stromsintern auch ein signifikanter, radialer Temperaturgradient auftreten. Dieser ist abhängig von der Leitfähigkeit des Pulvers, dem verwendeten Werkzeug (Matrize und Stempel) und der eingesetzten Graphitfolie [90]. Sofern das Pulver elektrisch isoliert, wird die Joulesche Wärme ausschließlich in der Graphitfolie und dem Werkzeug deponiert. Dadurch ist der Mittelpunkt der Probe signifikant kälter als nahe der Graphitfolie [90]. Wird ein nicht leitfähiges Pulver mit Bornitrid-Isolierung auf der Graphitfolie gesintert, wird die Graphitfolie extrem stark aufgeheizt, wobei es zu stark inhomogenen Temperaturverteilungen kommen kann. Von diesem Szenario ist auch bei der Verwendung

<sup>5</sup>Bei der Abschätzung wurde angenommen, dass der elektrische Strom nicht durch die Matrize fließt. Sofern der elektrische Strom sowohl durch die Matrize als auch das Pulver fließt, nimmt die Peltier-Leistung ab.



einer Bornitrid-Isolierung bei der anfänglichen Verdichtung der Si-NP auszugehen, da die Si-NP bis zum Zeitpunkt des rapiden Anstiegs der Stempelgeschwindigkeit während der Heizphase elektrisch isolieren<sup>6</sup> (siehe Abschnitt 3.2.1). Insofern wirkt sich eine elektrische Isolierung mittels Bornitrid ungünstig auf die Temperaturverteilung aus. Daher sollte keine elektrische Isolationsschicht beim Stromsintern der Si-NP verwendet werden.

Beim Stromsintern von elektrisch leitfähigen Pulver wird das Pulver und gegebenenfalls auch die Matrize direkt geheizt. Durch Strahlungsverluste am äußeren Rand der Matrize wirkt die Matrize in diesem Fall als Wärmesenke. Deswegen tritt beim Stromsintern von leitfähigem Pulver ein radialer Temperaturgradient auf, bei dem der Mittelpunkt der Probe heißer als der Rand der Probe ist. In Ref. [90] ist dies sowohl mit einer Finite-Elemente-Simulation, als auch mit experimentellen Untersuchungen gezeigt worden. REM-Untersuchungen<sup>7</sup> zur Homogenität des stromgesinterten nk-Si haben gezeigt, dass sich auch dieser Temperaturgradient durch eine doppelagige Ummantlung mit Graphitfilz effektiv reduzieren lässt. Um homogene nk-Si-Proben herzustellen, sollten die Si-NP daher stets in einer Matrize aus Graphit mit doppelagiger Graphitfilz-Ummantlung, ohne eine Bornitrid-Isolierung und mit einem konstanten Gleichstrom gesintert werden.

#### Zusammensetzung der stromgesinterten Proben

Da die Si-NP vor dem Sintern üblicherweise der Luft ausgesetzt sind (Abfüllung der im Heißwandreaktor synthetisierten Partikel an Luft, Handhabung der Partikel beim Befüllen der Matrize an Luft), sind die Partikel mit einer nativen, dünnen Oxidschicht überzogen. Beim Sintern bricht diese Oxidhülle auf, worauf sich das Oxid umordnet und segregiert [91]. TEM-Untersuchungen haben gezeigt, dass in dem stromgesinterten nk-Si vornehmlich zwei Arten von  $\text{SiO}_x$ -Präzipitaten vorkommen. Zum einen existieren große, unterstöchiometrische  $\text{SiO}_x$ -Präzipitate mit  $x < 2$  mit einer typischen Größe von ca. 100 nm, welche vermutlich durch den viskosen Fluss von  $\text{SiO}_x$  bei hohen Temperaturen entstanden sind [91]. Zum anderen existieren kleine, stöchiometrische  $\text{SiO}_2$ -Präzipitate, welche typischerweise eine Größe von einigen wenigen Nanometern aufweisen. Die großen  $\text{SiO}_x$ -Präzipitate sind vermutlich beim Abkühlen des nk-Si entstanden, wobei die kleinen  $\text{SiO}_2$ -Präzipitate aufgrund einer sinkenden Sauerstoff-Löslichkeit im Silizium ausgefallen sind [91]. Während die großen  $\text{SiO}_x$ -Präzipitate vornehmlich an Tripelpunkten zwischen verschiedenen Siliziumkörnern vorkommen, existieren die kleinen  $\text{SiO}_2$ -Präzipitate hauptsächlich in der Mitte von Siliziumkörnern [91]. Die Grenzflächen von Silizium/Silizium-Körnern erscheinen hingegen sauerstofffrei [91]. Untersuchen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) haben gezeigt, dass der

---

<sup>6</sup>Persönliche Mitteilung von Herrn Kirchner der *FCT Systeme GmbH*.

<sup>7</sup>Die Untersuchungen wurden von Julia Stötzel am Lehrstuhl der Nanostrukturtechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Sauerstoffanteil in dem nk-Si bis zu 14 Mol.-% betragen kann. Der Anteil hängt dabei sowohl von der Morphologie und Größe der zum Sintern verwendeten Si-NP, als auch von der Dauer der Exposition der Si-NP an Luft ab.

Neben Oxid enthalten die stromgesinterten nk-Si-Proben Wasserstoff, wie dies auch bei den Si-NP der Fall ist. Dies ist für die Metallisierung der Proben besonders relevant und wird in Abschnitt [6.2.1](#) thematisiert. Zusätzlich zu den Oxid-Präzipitaten können die nk-Si-Proben Präzipitate des Dotierstoffs, also Bor- oder Phosphor-Präzipitate, enthalten. Darauf wird in Abschnitt [5.1.2](#) eingegangen.





## 4 Thermoelektrische Charakterisierungsmethoden

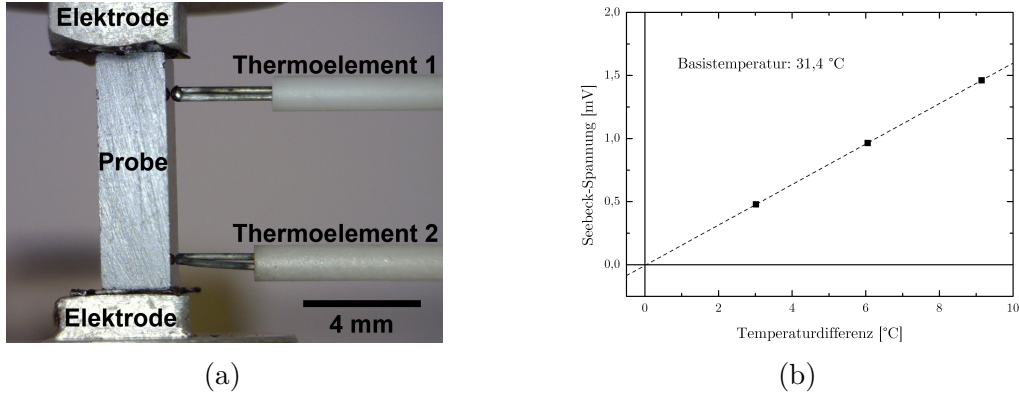
In diesem Kapitel werden die thermoelektrischen Charakterisierungsmethoden vorgestellt, mit denen das nk-Si und die TEG im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

### 4.1 Messmethoden zur Charakterisierung des nanokristallinen Siliziums

#### 4.1.1 Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit

Der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit des nk-Si werden mit dem Messgerät *ZEM-3* der Firma *ULVAC Technologies, Inc.* gemessen. Um die Messungen durchzuführen, werden quaderförmige nk-Si-Proben folgender Abmessungen verwendet:  $10 \times 3 \times 2$  mm. Die genauen Abmessungen können dabei von Probe zu Probe variieren. Die quaderförmigen Proben werden mit der Präzisionstrennmaschine *Accutom-5* der *Struers GmbH* aus den Sinterlingen herausgesägt. Zuvor wird die Graphitummantelung der Sinterlinge mit der Schleifmaschine *TegraPol-21* der *Struers GmbH* entfernt. Die Graphitummantelung stammt vom Sintern der nk-Si-Proben (siehe Abschnitt [3.2.1](#)).

Zur Durchführung der Messungen werden die quaderförmigen nk-Si-Proben zwischen zwei Platinelektroden eingespannt und seitlich mit zwei Thermoelementen kontaktiert. Dies ist in Abb. [4.1\(a\)](#) dargestellt. Zwischen den Platinelektroden und der nk-Si-Probe wird jeweils eine Graphitfolie platziert, um ein Legieren des nk-Si mit dem Platin zu verhindern. Zur Messung des nk-Si werden Thermoelemente des Typ C verwendet. Typ C Thermoelemente bestehen aus zwei Leitern mit unterschiedlichen Legierungsanteilen aus Wolfram und Rhenium. Die Messvorrichtung befindet sich in einem evakuierbaren Glaskolben und kann mit Infrarotlampen von außen geheizt werden. Somit lassen sich Messungen bei einer Basistemperatur zwischen Zimmertemperatur und ca. 1000 °C durchführen. Die Messungen finden in ca. 100 mBar Helium



**Abb. 4.1** (a) Messvorrichtung im *ZEM-3* zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit. (b) Gemessene Seebeck-Spannung in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz. Die Steigung der linearen Anpassung wird zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten der Probe verwendet.

statt, um eine Verbesserung der thermischen Kontakte [92] in nicht oxidierender Atmosphäre zu gewährleisten.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit werden an den Proben Vierleitermessungen durchgeführt. Dazu wird ein elektrischer Strom  $I$  über die Platinelektroden eingepreßt und die Spannung  $U$  mittels der Thermoelemente gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit ist damit durch

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot A} \quad (4.1)$$

gegeben. Hierbei ist  $l$  der Abstand der beiden Thermoelemente und  $A$  die Querschnittsfläche der nk-Si-Probe. Die Querschnittsfläche der nk-Si-Proben wird mit einer Mikrometerschraube und der Abstand der Thermoelemente mit einer Mikroskopkamera gemessen.

Um den Seebeck-Koeffizient messen zu können, befindet sich unter der unteren Platinelektrode eine Heizung, mit welcher ein Temperaturgradient über der nk-Si-Probe eingestellt werden kann. Die obere Platinelektrode dient dabei als Wärmesenke. Pro angefahrener Basistemperatur werden 3 verschiedene Temperaturgradienten eingestellt und die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und Seebeck-Spannung  $U$  zwischen den Thermoelementen gemessen. Eine solche Messreihe ist in Abb. 4.1(b) dargestellt. Mit der Messsoftware wird automatisch aus der Steigung der linearen Anpassung an die gemessenen Seebeck-Spannungen der Seebeck-Koeffizient der Probe

$$\alpha_{\text{Probe}} = \frac{\partial U}{\partial \Delta T} + \alpha_{\text{TE}} \quad (4.2)$$

berechnet (vgl. Gl. 2.18). Die Seebeck-Koeffizienten der Thermoelemente  $\alpha_{\text{TE}}$  sind be-

kannt und werden von der Messsoftware bei der Berechnung des Seebeck-Koeffizienten der Probe automatisch berücksichtigt.

### Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus der Steigung des Seebeck-Koeffizienten

Bei Kenntnis der effektiven Zustandsdichten-Masse, lässt sich die Ladungsträgerdichte aus der linearen Steigung<sup>1</sup>  $\partial\alpha/\partial T$  des Seebeck-Koeffizienten abschätzen. Dies ist unter Anderem aufgrund der näherungsweise konstanten Ladungsträgerdichte in metallischem Si für  $T \lesssim 600\text{ °C}$  möglich. Eine entsprechende Umstellung von Gl. 2.36 zur Berechnung von  $n$  ergibt:

$$n = \frac{\pi}{3} \left( \frac{8\pi^2 k_B^2 m_D^*}{3eh^2} \right)^{3/2} \left( \frac{\partial\alpha}{\partial T} \right)^{-3/2}. \quad (4.3)$$

In Ref. [93] sind die effektiven Zustandsdichten-Massen des Valenz- und Leitungsbandes von Silizium angegeben. Oberhalb der Zimmertemperatur sind diese nur schwach temperaturabhängig und betragen bei  $200\text{ °C}$  ca.  $1,29 \cdot m_e$  für das Valenzband und ca.  $1,13 \cdot m_e$  für das Leitungsband. Diese effektiven Zustandsdichten-Massen werden in dieser Arbeit für alle Berechnungen der Ladungsträgerdichte aus der Steigung des Seebeck-Koeffizienten verwendet<sup>2</sup>. Da diese Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte ungewöhnlich ist, wurde in Ref. [91] ein Vergleich dieser Methode zur üblichen Methode der Ladungsträgerdichtebestimmung aus dem Hall-Effekt durchgeführt. Dabei wurde aus der Steigung des Seebeck-Koeffizienten der Probe „Si2158“ bzw. „Probe C“ eine Ladungsträgerdichte von ca.  $2,2 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  berechnet. Eine Hall-Effekt-Messung bei einer Magnetfeldstärke von 10 Tesla erbrachte, je nach Stärke des eingepprägten Stroms, eine Ladungsträgerkonzentration von ca.  $(2,8\text{--}3,9) \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ . Dies zeigt, dass die Methode zur Berechnung der Ladungsträgerdichte aus der Steigung des Seebeck-Koeffizienten relativ gut mit der konventionellen Methode der Ladungsträgerdichtebestimmung aus dem Hall-Effekt übereinstimmt.

---

<sup>1</sup>Im Gegensatz zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus dem Betrag des Seebeck-Koeffizienten, hat die Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus der linearen Steigung des Seebeck-Koeffizienten den Vorteil, dass ein eventuell zusätzlicher, über Zimmertemperatur temperaturunabhängiger Anteil (engl. *offset*) des Seebeck-Koeffizienten, welcher durch andere Streumechanismen als die akustische Phononenstreuung hervorgerufen werden kann, irrelevant ist.

<sup>2</sup>Dabei wird angenommen, dass die Nanostrukturierung und die Dotierstoffkonzentration die effektive Masse nicht verändert.

### 4.1.2 Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  eines Materials hängt mit der Temperaturleitfähigkeit  $\lambda$  über

$$\kappa = \lambda C \rho_m \quad (4.4)$$

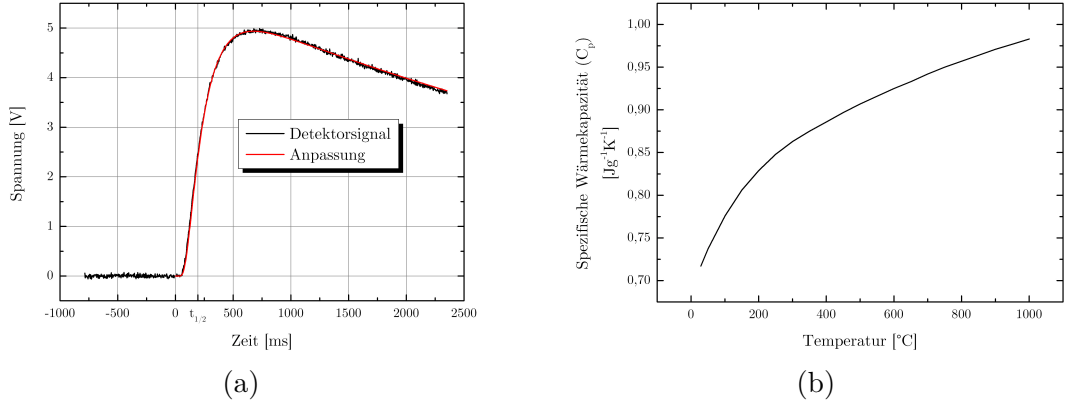
zusammen [94], wobei  $\rho_m$  die Massendichte und  $C$  die spezifische Wärmekapazität des Materials sind. Daher ist es mittels Messungen der Temperaturleitfähigkeit, der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität möglich, die Wärmeleitfähigkeit eines Materials zu bestimmen.

Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit der nk-Si-Proben wird die „Laser Flash Methode“ verwendet, welche 1961 von Parker *et al.* vorgeschlagen wurde, um die Temperaturleitfähigkeit bei hohen Temperaturen zu messen [94, 95]. Bei der Laser Flash Methode wird auf eine feste Probe mit gleichmäßiger Höhe bzw. Dicke  $H$  ein kurzer, intensiver Laserpuls auf die Vorderseite der Probe eingestrahlt, wodurch die Probe einseitig aufgeheizt wird. In Folge der Wärmediffusion ändert sich die Temperatur an der Rückseite der Probe, was mit einem Detektor registriert wird. Damit das Abstrahl- und Absorptionsverhalten der Oberflächen gleichmäßig ist, wird die Probe dünn mit Graphit beschichtet. Aus der Höhe der Probe, welche üblicherweise einige wenige Millimeter beträgt, und dem zeitlichen Temperaturverlauf auf der Rückseite der Probe, lässt sich die Temperaturleitfähigkeit der Probe berechnen. Dabei gilt in dem von Parker *et al.* beschriebenen adiabatischen Modell [94]:

$$\lambda = \frac{1,38H^2}{\pi t_{1/2}}. \quad (4.5)$$

Hierbei ist  $t_{1/2}$  die Zeit, bei der die detektierte Temperatur auf der Rückseite der Probe auf die Hälfte des Maximalwerts angestiegen ist.

Die Messungen der Temperaturleitfähigkeiten des nk-Si werden mit dem Messgerät *LFA 457 MicroFlash* der *NETZSCH Gerätebau GmbH* durchgeführt, wobei die Auswertung des Temperaturverlaufs und die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit über die mitgelieferte Software *Proteus* der *NETZSCH Gerätebau GmbH* erfolgt. Hierbei wird, anstatt des adiabatischen Modells, das 1963 von Cape und Lehmann weiterentwickelte Modell [95] zur Auswertung des zeitlichen Temperaturverlaufs verwendet. In Abb. 4.2(a) ist exemplarisch eine Laser Flash Messung einer nk-Si-Probe bei 1000 °C gezeigt. Dargestellt ist die mit dem Infrarot-Detektor der *LFA 457 MicroFlash* gemessene Spannung in Abhängigkeit der Zeit. Die schwarze Kurve, welche von der Software *Proteus* zur Auswertung verwendet wird, ist die Cape-Lehmann-Anpassung mit Pulskorrektur an den Signalverlauf.  $t_{1/2}$  beträgt bei dieser Messung ca. 194 ms.



**Abb. 4.2** (a) Laser Flash Messung einer nk-Si-Probe bei 1000 °C. Dargestellt ist die mit dem Infrarot-Detektor gemessene Spannung in Abhängigkeit der Zeit. (b) Gemessene spezifische Wärmekapazität  $C_p$  für intrinsisches Silizium (aus Ref. [96]). Diese  $C_p$ -Werte werden für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des nk-Si verwendet.

Die Dichten der nk-Si-Proben werden mittels des archimedischen Prinzips mit der Analysewaage *XS205* der *Mettler Toledo AG* gemessen. Hierzu wird das Gewicht der nk-Si-Proben mit der Analysewaage sowohl an Luft, als auch in destilliertem Wasser gemessen. Die Dichten der nk-Si-Proben berechnen sich damit wie folgt:

$$\rho_m = \frac{m_{(\text{an Luft})}}{m_{(\text{an Luft})} - m_{(\text{in Wasser})}} (\rho_{m,\text{Wasser}} - \rho_{m,\text{Luft}}) + \rho_{m,\text{Luft}} \quad (4.6)$$

Hierbei ist  $m$  die Masse der nk-Si-Probe (an Luft oder in Wasser). Die Dichte der Luft beträgt  $\rho_{m,\text{Luft}} = 0,0012 \text{ g/cm}^3$  [97]. Die temperaturabhängige Dichte des Wassers  $\rho_{m,\text{Wasser}}$  kann einer Tabelle in Ref. [97] entnommen werden.

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit wird von der Software *Proteus* die spezifische Wärmekapazität  $C_p$  bei konstantem Druck verwendet. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Messungen der spezifischen Wärmekapazität des nk-Si durchgeführt wurden, werden zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit die in Ref. [96] empfohlenen und in Abb. 4.2(b) gezeigten, temperaturabhängigen  $C_p$ -Werte von intrinsischem Silizium verwendet.

Aus den gemessenen Werten der elektrischen Leitfähigkeit, des Seebeck-Koeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit werden die  $zT$ -Werte der nk-Si-Proben schließlich mit Gl. 2.50 berechnet.

## 4.2 Messmethoden zur Charakterisierung der TEG

### 4.2.1 Harman-Methode zur Messung von $ZT$

Zur direkten Messung der thermoelektrischen Gütezahl der TEG<sup>3</sup> wird die Messmethode nach Harman [98] angewandt. Dabei wird der Peltier-Effekt genutzt, um mit einem elektrischen Strom  $I$  einen Temperaturgradienten über dem TEG aufzubauen. Der Temperaturgradient generiert wiederum eine Seebeck-Spannung, welche proportional zu  $ZT$  ist:

$$ZT = \frac{U_{\text{Gesamt}}}{U_{\text{Ohm}}} - 1 = \frac{U_{\text{Seebeck}} + U_{\text{Ohm}}}{U_{\text{Ohm}}} - 1. \quad (4.7)$$

Hierbei ist  $U_{\text{Ohm}} = IR_{\text{TEG}}$  die Spannung, welche durch den Innenwiderstand  $R_{\text{TEG}}$  des TEG hervorgerufen wird. Die Seebeck-Spannung  $U_{\text{Seebeck}}$  wird gemessen, sobald diese unter Einfluss des Strompulses nicht mehr signifikant steigt. In Abb. 4.3 ist eine beispielhafte Harman-Messung des TEG E6, welcher in Abb. 2.5(a) dargestellt ist, gezeigt. Die Messung wurde bei 600 °C mit einem 30 s langen Gleichstrompuls von 20 mA durchgeführt. Die verschiedenen Spannungsanteile sind farbig eingezeichnet, wobei die Spannung  $U_{\text{Offset}}$  vermutlich durch Temperaturinhomogenitäten am TEG hervorgerufen wird [99] und vor Beginn des Strompulses gemessen wird. Die Seebeck-Spannung wird zum Ende des Strompulses gemessen. Unter Berücksichtigung der Spannung  $U_{\text{Offset}}$  gilt:

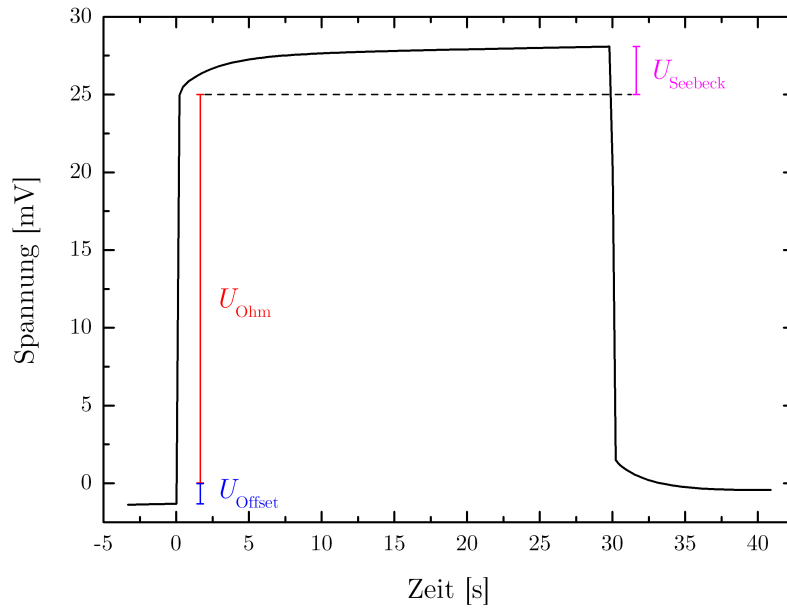
$$ZT = \frac{U_{\text{Seebeck}} + U_{\text{Offset}}}{U_{\text{Ohm}}}. \quad (4.8)$$

Zur präzisen Bestimmung von  $ZT$  ist es notwendig die Spannung  $U_{\text{Ohm}}$  so zu messen, dass ein zusätzlicher Spannungsbeitrag aufgrund der Peltier-Induzierten Seebeck-Spannung ausgeschlossen wird. Dazu kann der Ohmsche Widerstand mit einem Wechselstrom gemessen werden, so dass sich die erzeugten Peltier-Wärmen kompensieren. Um dabei etwaige Reaktanzen im Stromkreis des TEG vernachlässigbar klein zu halten, darf die Frequenz des Wechselstroms nicht zu hoch sein. Auf der anderen Seite muss die Frequenz hoch genug sein um die Kompensation der Peltier-Wärmen aufrecht zu halten. Es hat sich gezeigt, dass beide Anforderungen erfüllt werden, wenn  $U_{\text{Ohm}}$  mit einer Wechselstrom-Frequenz von 10 kHz gemessen wird [99].

Für die Durchführung der Harman-Messungen bis zu Temperaturen > 600 °C wurde am Lehrstuhl der Nanostrukturtechnik, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Duisburg-Essen ein evakuierbarer Infrarot-Ofen gebaut, welcher in Abb. 4.4(a) zu sehen ist. Um Störeinflüsse aufgrund thermischer Verluste durch Konvektion und

---

<sup>3</sup>Mit der Harman-Methode lässt sich auch der  $zT$ -Wert eines Materials messen.



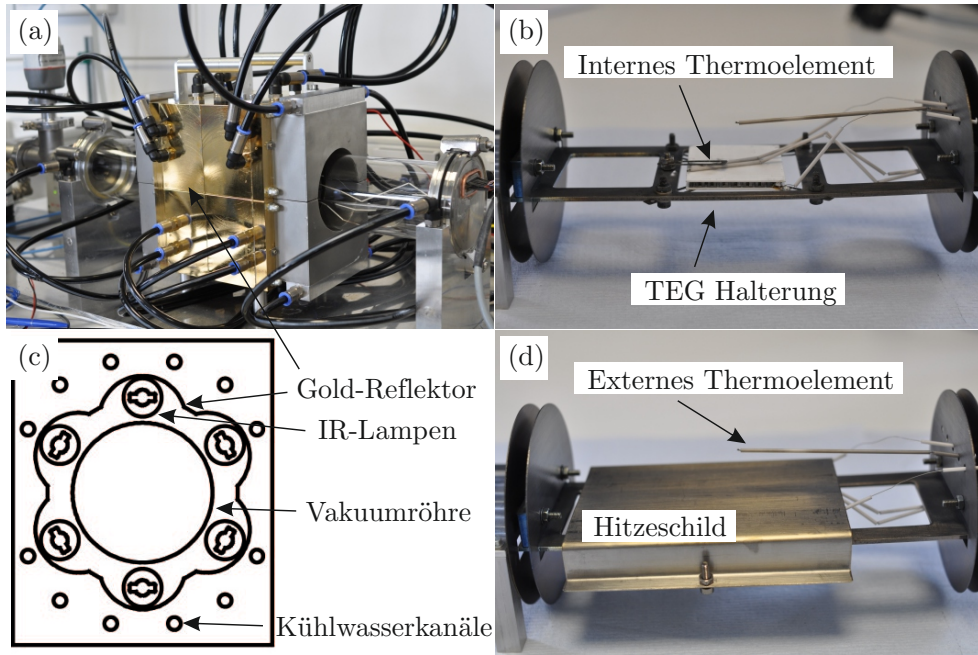
**Abb. 4.3** Beispielhafte Harman-Messung des TEG E6 (siehe Abb. 2.5(a)) bei 600 °C. Die verschiedenen Spannungsanteile sind farbig eingezeichnet.

Konduktion zu minimieren, werden die Messungen bei ca.  $10^{-6}$  mBar durchgeführt und die TEG „schwebend“ installiert, wobei die Kontaktfläche zwischen Halterung und TEG so gering wie möglich gehalten wird (siehe Abb. 4.4(b)). Eine Korrektur der durch Strahlung verursachten Störeinflüsse wird bei den Messungen nicht vorgenommen, was dazu führt, dass  $ZT$  insbesondere bei hohen Temperaturen unterschätzt wird [100]. Der Ofen wird mit Infrarot-Lampen betrieben, welche von einem vergoldeten Reflektor mit konfokaler Geometrie umgeben sind (siehe Abb. 4.4(c)). Um eine möglichst homogene Temperaturverteilung an den installierten TEG zu erreichen, werden diese mit einem Hitzeschild umschlossen (siehe Abb. 4.4(d)). Weiterführende Beschreibungen der Harman-Messungen mit dem selbstgebauten Infrarot-Ofen befinden sich in Ref. [99].

#### 4.2.2 Messung der Leistung und des Wirkungsgrads

Die elektrisch abgegebene Leistung und der Wirkungsgrad der TEG sind in zwei speziellen Testständen gemessen worden. Der eine Teststand befindet sich am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln, der Andere am Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e. V. in Duisburg. Beide Messsysteme nutzen das gleiche Prinzip zur Messung des Wirkungsgrads, wobei die elektrisch abgegebene Leistung, die Temperaturdifferenz und der Wärmefluss am bzw. durch die TEG gemessen wird.





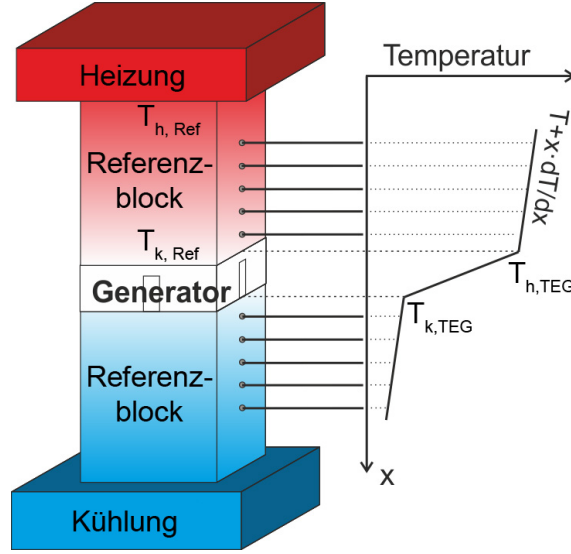
**Abb. 4.4** (a) Infrarot-Ofen zur Durchführung der Harman-Messungen. (b) TEG-Halterung und Thermoelemente, welche zur Temperatursteuerung genutzt werden. (c) Schematischer Querschnitt des Ofens. (d) Hitzeschild, welches eingesetzt wird um eine besser Temperaturhomogenität und -stabilität am TEG zu erreichen (aus Ref. [99]).

### Teststand am DLR

Am Teststand des DLR können verschiedene physikalische Größen, wie die abgegebene elektrische Leistung, der Wirkungsgrad, Innenwiderstand und thermischer Widerstand der TEG über einen großen Temperaturbereich gemessen werden [101]. Dabei finden die Messungen in einer Umgebung statt, welche nahe an reale Einsatzbedingungen kommt [102]. Der Teststand besteht aus einer Kammer mit variabler Atmosphäre, in welche ein TEG zwischen zwei Referenzblöcken aus Metall installiert werden kann. Dabei kann der Anpressdruck der Referenzblöcke zum TEG variiert werden. Am oberen Ende des oberen Referenzblocks befindet sich eine Widerstandsheizung und am unteren Ende des unteren Referenzblocks eine aktive Kühlung (siehe Abb. 4.5). In die Referenzblöcke sind mehrere Thermoelemente eingeführt, mit denen der Temperaturgradient in den Blöcken für jede stabilisierte Temperaturbedingung gemessen werden kann. Die Heiß- und Kaltseitentemperatur der TEG  $T_{h,TEG}$  bzw.  $T_{k,TEG}$  werden durch Extrapolation der linearen Temperaturverläufe bestimmt. Mit der Messung des linearen Temperaturgradienten und der bekannten Geometrie und Wärmeleitfähigkeit der Referenzblöcke lässt sich der eingehende Wärmefluss  $\dot{Q}_{zu}$  wie folgt berechnen:

$$\dot{Q}_{zu} = \frac{\kappa_{Ref} \cdot A_{Ref} \cdot (T_{h,Ref} - T_{k,Ref})}{l_{Ref}}. \quad (4.9)$$





**Abb. 4.5** Schematische Darstellung des Teststands zur Messung des Wirkungsgrads der TEG.

Hierbei ist  $A_{\text{Ref}}$  die Querschnittsfläche,  $l_{\text{Ref}}$  die Länge,  $\kappa_{\text{Ref}}$  die Wärmeleitfähigkeit,  $T_{\text{h,Ref}}$  die Heiß- und  $T_{\text{k,Ref}}$  die Kaltseitentemperatur des oberen Referenzblocks. Die Messungen der TEG finden im Vakuum statt, um Wärmeverluste durch Konvektion zu vermeiden. Aufgrund der Unsicherheit der Wärmeleitfähigkeit der Referenzblöcke, welche typischerweise bis zu  $\pm 8\%$  beträgt, und Wärmeverlusten aufgrund von Strahlung, kann der relative Fehler des mit dem Referenzprinzips bestimmten Wärmefluss auf  $\pm 10\%$  bis  $\pm 15\%$  angegeben werden [101]. Wegen dieser großen Unsicherheit, wird der Wärmefluss zusätzlich über die elektrische Leistung der Hauptheizung bestimmt. Die Hauptheizung ist dabei von Schutzheizungen umgeben, welche einen Wärmefluss an die Umgebung verhindern. Diese Methode ermöglicht eine Bestimmung des Wrmefflusses mit einem relativen Fehler von  $\pm 1\%$  bis  $\pm 3\%$  [101].

Weiterhin wird die elektrisch abgegebene Leistung  $P = U \cdot I$  der TEG bei jeder eingestellten Temperaturbedingung gemessen. Dies erfolgt mit einer elektronischen Last, welche an den TEG angeschlossen ist. Nach der Messung der Leerlaufspannung wird der Laststrom soweit variiert, bis der Kurzschlussstrom gemessen wird. Dadurch wird die vollständige Leistungscharakteristik inklusive Innenwiderstand des TEG bestimmt. Der Wirkungsgrad  $\eta$  der TEG wird schließlich über

$$\eta = \frac{P}{\dot{Q}_{\text{zu}}} \quad (4.10)$$

berechnet. Weiterführende Erläuterungen zur Charakterisierung der TEG mit dem Teststand des DLR finden sich in den Ref. [102, 103].

### Teststand am IUTA

Der Teststand am IUTA funktioniert prinzipiell wie der Teststand am DLR. Allerdings weist der Teststand am IUTA keine Schutzheizungen um die Hauptheizung auf, sodass die Bestimmung des Wärmeflusses ausschließlich über die Referenzmethode geschieht. Zudem sind die Messungen mit dem Teststand am IUTA unter Atmosphärendruck durchgeführt worden, so dass es sowohl Wärmeverluste durch Konvektion, als auch durch Strahlung gibt. Insofern sind die Messungen am Teststand des IUTA stärker fehlerbehaftet als die Messungen am Teststand des DLR. Weiterhin wird die Leistungscharakteristik der TEG nicht durch eine elektronische Last gemessen, sondern mit Hilfe einer Relaisschaltung, welche nur eine begrenzte Anzahl an Lastwiderständen aufweist. Daher wird die Leistungscharakteristik der TEG am Teststand vom IUTA nicht vollständig ermittelt.

Da bei den Messungen am Teststand vom IUTA zusätzlich die Daten zum Wärmefluss des unteren Referenzblocks vorliegen, lässt sich der Wärmeleitwert der TEG  $K_{\text{TEG}}$  abschätzen. Zusammen mit dem Innenwiderstand  $R_{\text{TEG}}$ , der Leerlaufspannung  $U_{\text{oc}}$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{TEG}} = T_{\text{h,TEG}} - T_{\text{k,TEG}}$  kann die thermoelektrische Gütezahl der TEG damit wie folgt abgeschätzt werden:

$$ZT = \frac{U_{\text{oc}}^2}{\Delta T_{\text{TEG}}^2 \cdot K_{\text{TEG}} \cdot R_{\text{TEG}}} \bar{T}_{\text{TEG}}. \quad (4.11)$$

Hierbei ist  $\bar{T}_{\text{TEG}}$  die mittlere Temperatur der TEG (siehe Abschnitt 2.5). Die Messergebnisse der TEG werden in Abschnitt 8.2 diskutiert.

# 5 Thermoelektrische Transporteigenschaften von nanokristallinem Silizium

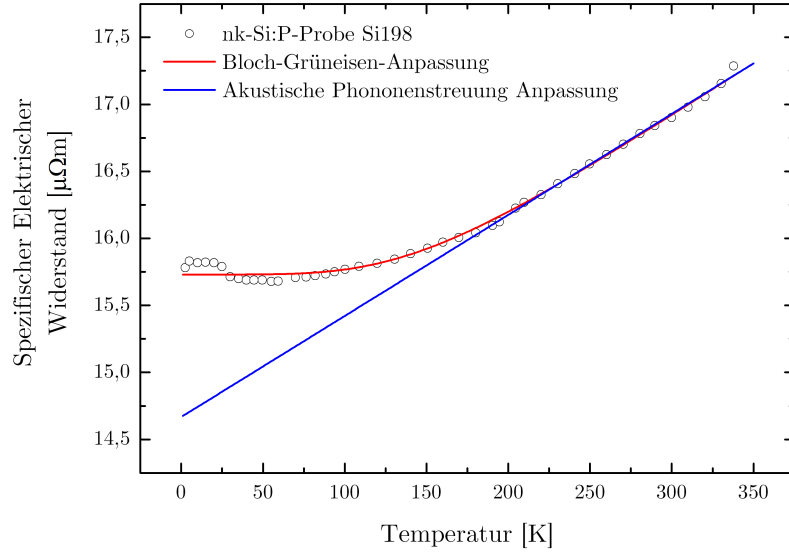
Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die thermoelektrischen Transporteigenschaften des nk-Si eingehend analysiert. Im zweiten Abschnitt werden die thermoelektrischen Eigenschaften einiger nk-Si-Proben, welche zur Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl systematisch mit unterschiedlichen Parametern hergestellt wurden, verglichen.

## 5.1 Analyse der thermoelektrischen Transporteigenschaften des nanokristallinen Siliziums

Die dem elektrischen Widerstand zugrundeliegenden Streumechanismen werden exemplarisch anhand des spezifischen elektrischen Widerstands einer Probe aus Phosphor-dotierten, nanokristallinen Silizium (**nk-Si:P**) bei tiefen Temperaturen diskutiert. Danach wird beispielhaft auf den spezifischen Widerstand, den Seebeck-Koeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit einer nk-Si:B-Probe bei hohen Temperaturen eingegangen.

### 5.1.1 Spezifischer Widerstand bei tiefen Temperaturen

Der spezifische elektrische Widerstand der mit 1 % Phosphor dotierten nk-Si:P-Probe Si198 wurde am Forschungszentrum Jülich bei tiefen Temperaturen gemessen und ist in Abb. 5.1 dargestellt. Wie in Abb. 5.1 zu erkennen ist, zeigt der spezifische Widerstand des nk-Si:P einen Temperaturverlauf, wie er typisch für Metalle ist. So steigt der spezifische Widerstand ab einer gewissen Temperatur - in diesem Fall ca. 200 K - linear mit der Temperatur, was auf eine zunehmende Streuung der Elektronen an akustischen Phononen zurückzuführen ist.



**Abb. 5.1** Spezifischer elektrischer Widerstand der nk-Si:P-Probe Si198 bei tiefen Temperaturen. Die Messung erfolgte am Forschungszentrum Jülich. Die Anpassungen an die Messdaten erfolgten mit Gl. 5.3 (Spezifischer Widerstand bei akustischer Phononenstreuung) und Gl. 5.4 (Bloch-Grüneisen-Formel).

### Streuung an akustischen Phononen

Die Relaxationszeit  $\tau_0$  lässt sich im Falle akustischer Phononenstreuung wie folgt angeben [37, 38, 104]:

$$\tau_0 = \frac{\pi \hbar^4 \rho_m v_s^2}{\sqrt{2} E_{\text{Def}}^2 (m_D^* k_B T)^{3/2}}. \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $\rho_m$  die Massendichte,  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit und  $E_{\text{Def}}$  das Deformationspotential, welches die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in Form einer Änderung der Gitterkonstanten und einer damit einhergehenden lokalen Fluktuation der Bandlücke beschreibt [104]. Zusammen mit Gl. 2.34 und Gl. A.10 lässt sich der spezifische elektrische Widerstand im Fall akustischer Phononenstreuung ( $r = 0$ ) darstellen als

$$\rho(T) = \frac{m_C^*}{n e^2} \frac{\sqrt{2} E_{\text{Def}}^2 m_D^{*3/2} k_B T}{\pi \hbar^4 \rho_m v_s^2} \sqrt{E_F}. \quad (5.2)$$

Hierbei ist  $m_C^*$  die effektive Leitfähigkeitsmasse der Ladungsträger [105]. Unter Berücksichtigung eines temperaturunabhängigen Anteils  $\rho_0$  des spezifischen Widerstands, welcher auch als spezifischer Restwiderstand bezeichnet wird und durch Streuung der Ladungsträger an Gitterfehlern, Korngrenzen, Störstellen etc. verursacht und gemäß der Matthiessenschen Regel addiert werden kann [31], lässt sich der spezifische elektrische Widerstand mit der Fermi-Energie aus Gl. 2.16 darstellen

als

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{m_C^* m_D^* E_{\text{Def}}^2 k_B T}{e^2 \hbar^3 \rho_m v_s^2} \left( \frac{3}{\pi n^2} \right)^{1/3}. \quad (5.3)$$

Die mit der Analysenwaage *XS205* der *Mettler Toledo AG* gemessene Dichte der Probe Si198 beträgt  $\rho_m = 2,321 \text{ g/cm}^3$ . Die Schallgeschwindigkeit wurde am Forschungszentrum Jülich gemessen und beträgt (je nach angewandter Messmethode<sup>1</sup>)  $v_s = 4,2\text{--}4,9 \text{ km/s}$  [106]. Die effektive Leitfähigkeitsmasse von Silizium beträgt zwischen 200–300 K ca.  $m_C^* = 0,28 \cdot m_e$  und die effektive Zustandsdichtenmasse ca.  $m_D^* = 1,09 \cdot m_e$  [93]. Die Ladungsträgerdichte der Probe Si198 ist mit Gl. 4.3 aus einer Messung des Seebeck-Koeffizienten zu  $n = 1,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt worden.

In Abb. 5.1 ist eine Anpassung an den gemessenen spezifischen Widerstand der Probe Si198 mit Gl. 5.3 unter Verwendung dieser festen Parameter und den freien Parametern  $E_{\text{Def}}$  und  $\rho_0$  gezeigt. Die Anpassung ergibt einen spezifischen Restwiderstand von  $\rho_0 = 14,7 \mu\Omega \text{ m}$  und - je nach verwendeter Schallgeschwindigkeit - ein Deformationspotential von  $E_{\text{Def}} = 5,6\text{--}6,6 \text{ eV}$ . In Ref. [107] ist das Deformationspotential von Silizium mit der „linear muffin-tin-orbital (LMTO) methode“ am X-Punkt des Leitungsbands zu  $E_{\text{Def}} = 5,73 \text{ eV}$  berechnet worden. Hingegen wird von Bardeen und Shockley das Deformationspotential des Leitungsbands von Silizium mit  $E_{\text{Def}} = 6,5 \text{ eV}$  angegeben [108]. Insofern stimmen die durch die Anpassungen ermittelten Werte des Deformationspotentials des Leitungsbands der Probe Si198 gut mit den Literaturangaben überein.

Die gute Übereinstimmung ist jedoch in Anbetracht der vielen Parameter und den unterschiedlichen Messergebnissen zur Schallgeschwindigkeit unter Vorbehalt zu sehen. Dennoch lassen sich prinzipiell zwei wichtige Aussagen aus dem Ergebnis ableiten: Erstens eignet sich die Näherung eines parabolischen Energiebands und Gl. 2.16 gut zur Berechnung der Fermi-Energie in metallischem nk-Si. Zweitens führt die Berechnung der Ladungsträgerdichte aus der Steigung des Seebeck-Koeffizienten zu validen Resultaten.

### Beschreibung des spezifischen Widerstands mit der Bloch-Grüneisen-Formel

Unterhalb von 200 K lässt sich der gemessene spezifische Widerstand der Probe Si198 allerdings nicht mit Gl. 5.3 beschreiben, da für  $T \ll \Theta_D$  mit einer stark abnehmenden Phononenanregung und -energie zu rechnen ist [31]. Hierbei ist  $\Theta_D$

<sup>1</sup>Die Schallgeschwindigkeit wurde mit resonanter Ultraschallspektroskopie gemessen, aus der, mittels inelastischer Neutronenstreuung gewonnenen, Zustandsdichte der Phononen bestimmt und aus der gemessenen spezifischen Wärmekapazität berechnet [106]. In Ref. [106] lautet die Bezeichnung der Probe Si198 „Sample C“.

die Debye-Temperatur. Jedoch lässt sich der spezifische Widerstand in diesem Fall mit der Bloch-Grüneisen-Funktion beschreiben [109]:

$$\rho(T) = \rho_0 + 4\rho' \frac{T^5}{\Theta_D^4} \int_0^{\Theta_D/T} x^3 C_E(x) dx \quad \text{mit} \quad C_E(x) = \left( \frac{x}{2 \sinh \frac{x}{2}} \right)^2. \quad (5.4)$$

Hierbei ist  $\rho'$  die Steigung  $\partial\rho/\partial T$  bei hohen Temperaturen und  $C_E$  die Einstein-Funktion der spezifischen Wärmekapazität [109]. Bei tiefen Temperaturen nimmt der spezifische Widerstand nach Gl. 5.4 mit  $T^5$  ab, was dem Blochschen  $T^5$ -Gesetz entspricht [110]. Eine Anpassung von Gl. 5.4 mittels numerischer Integration mit der Software *Mathematica* an den gemessenen spezifischen Widerstand der Probe Si198 ist in Abb. 5.1 gezeigt. Die Anpassung ergibt eine Debye-Temperatur von  $\Theta_D = 993$  K, eine Steigung bei hohen Temperaturen von  $\rho' = 0,0069 \mu\Omega \text{ m/K}$  und einen spezifischen Restwiderstand von  $\rho_0 = 15,7 \mu\Omega \text{ m}$ . Bemerkenswerterweise weicht die ermittelte Debye-Temperatur  $\Theta_D = 993$  K erheblich von der Debye-Temperatur  $\Theta_D = 402$  K ab, welche am Forschungszentrum Jülich aus einer Messung der spezifischen Wärmekapazität der Probe Si198 bestimmt wurde. Der Grund für diese Diskrepanz ist unklar. Eventuell ist die Diskrepanz auf die unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen. So werden bei der Bestimmung von  $\Theta_D$  aus der spezifischen Wärmekapazität mehr Phononen berücksichtigt als bei der Bestimmung von  $\Theta_D$  aus der elektrischen Messung, da im letzteren Fall nur die Phononen berücksichtigt werden, welche mit dem elektronischen System wechselwirken.

### Spezifischer Restwiderstand des nk-Si

In degenerierten Halbleitern führt die Streuung an ionisierten Störstellen bei tiefen Temperaturen zu einem konstanten Widerstand, da die effektive Geschwindigkeit der Ladungsträger aufgrund der Fermi-Dirac-Statistik temperaturunabhängig wird [87]. Der spezifische elektrische Widerstand durch Streuung an ionisierten Störstellen beträgt am absoluten Nullpunkt ungefähr [111]

$$\rho = 6270 \cdot n^{-1/3}. \quad (5.5)$$

Mit  $n = 1,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  beträgt der spezifische Widerstand durch Streuung an ionisierten Störstellen demnach ca.  $\rho = 11,1 \mu\Omega \text{ m}$ , was ungefähr 2/3 des mit Gl. 5.4 ermittelten spezifischen Restwiderstands  $\rho_0 = 15,7 \mu\Omega \text{ m}$  ausmacht. Die übrigen 1/3 des spezifischen Restwiderstands werden vermutlich durch Streuung an neutralen Störstellen und Korngrenzen hervorgerufen, wobei auch diese Streumechanismen (zumindest für hohe Temperaturen) temperaturunabhängig sind [37, 112]. Der Grund für die Abweichung des spezifischen Widerstands für  $T < 75$  K von der Anpassung mit Gl. 5.4 und das beobachtbare Minimum im spezifischen Widerstand bei ca. 55 K

ist unklar. Bei einer zukünftigen Klärung dieses Phänomens ist anzumerken, dass metallisches Si:P den Kondo-Effekt aufweisen kann [113].

### 5.1.2 Spezifischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient bei hohen Temperaturen

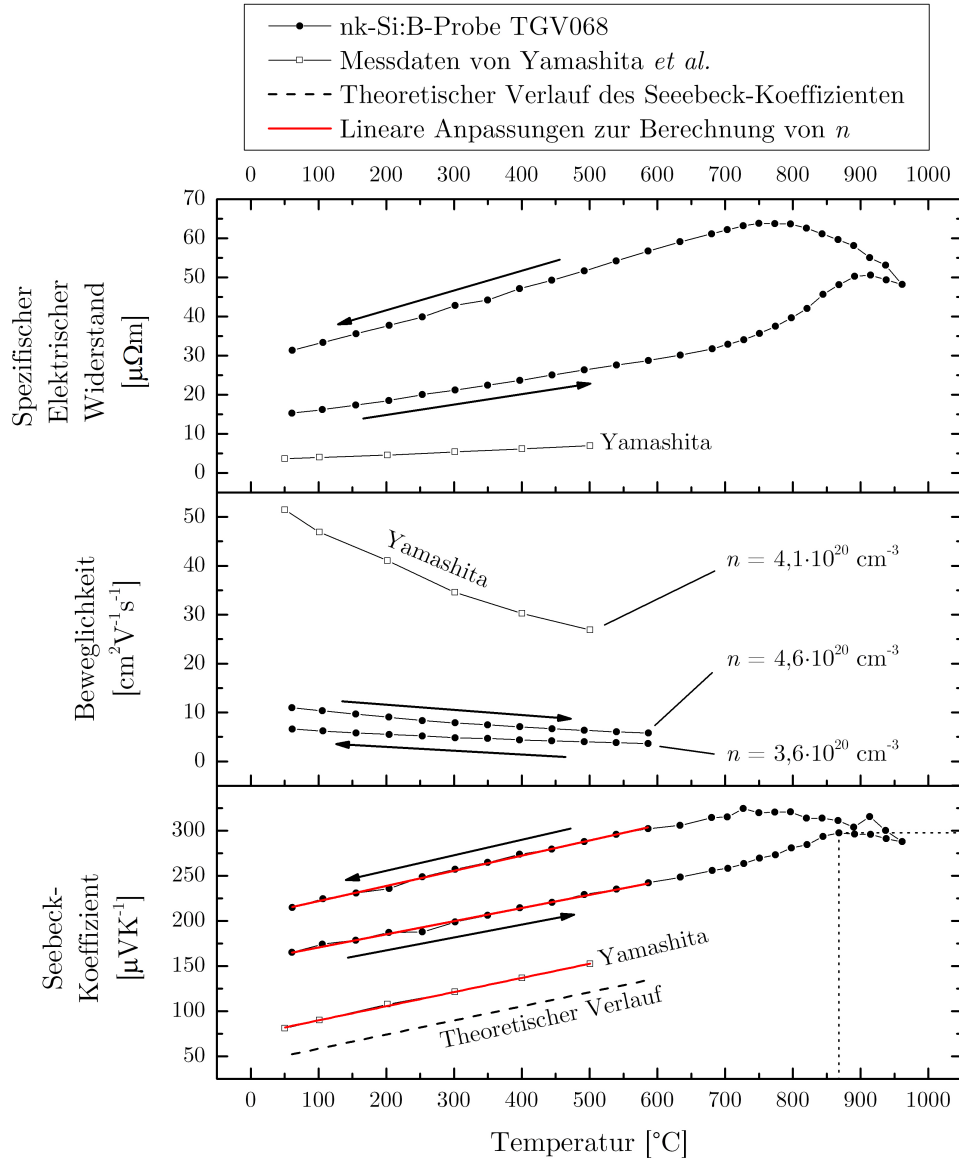
In Abb. 5.2 ist der mit dem *ZEM-3* gemessene spezifische elektrische Widerstand und Seebeck-Koeffizient der mit 1,5 % Bor dotierten nk-Si:B-Probe TGV068 dargestellt. Die Messung erfolgte von 60 °C zu 960 °C zu 60 °C. Die Richtung des Messverlaufs ist durch Pfeile verdeutlicht. Zusätzlich zu den Messdaten der Probe TGV068 sind die Messdaten einer polykristallinen Si:B-Probe gezeigt, welche von Yamashita *et al.* in Ref. [114] veröffentlicht sind. Die gezeigten Beweglichkeiten der Ladungsträger sind nicht direkt gemessen worden, sondern wurden unter der Annahme einer konstanten Ladungsträgerkonzentration mit Gl. 2.4 berechnet. Dabei sind die Ladungsträgerkonzentrationen mit Gl. 4.3 aus den linearen Steigungen der Seebeck-Koeffizienten (siehe lineare Anpassungen in Abb. 5.2) berechnet worden.

#### Spezifischer elektrischer Widerstand und Ausscheidung des Dotierstoffs

Der spezifische elektrische Widerstand der Probe TGV068 steigt von ca. 15  $\mu\Omega\text{ m}$  bei 60 °C auf ca. 30  $\mu\Omega\text{ m}$  bei 630 °C linear mit der Temperatur an. Der lineare Anstieg ist, wie zuvor beschrieben, auf die zunehmende Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen zurückzuführen. Bei noch höheren Temperaturen und einer entsprechend hohen Diffusivität des Dotierstoffs ist die Ausscheidung des Dotierstoffs nicht mehr kinetisch gehemmt. Daher fällt Dotierstoff aus dem Silizium-Gitter aus, was einen erhöhten, nicht-linearen Anstieg des spezifischen Widerstands zur Folge [24].

Ursächlich für die Ausscheidung des Dotierstoffs ist der thermodynamisch metastabile Zustand des nk-Si:B, welcher auf die Übersättigung des nk-Si mit Bor zurückzuführen ist. Der Grad der Übersättigung wird neben der Dotierstoffkonzentration - in diesem Fall 1,5 % Bor - durch die Löslichkeit des Dotierstoffs im Silizium bestimmt. Die maximalen Löslichkeiten von B bzw. P in Si betragen ca. 3,0 % bei 1385 °C bzw. 2,4 % bei 1180 °C [115, 116]. Für die in Tab. 3.1 empfohlene Sintertemperatur von 1200 °C sind in den in Ref. [115] zitierten Arbeiten unterschiedliche Löslichkeiten von ca. 0,85–1,28 % B in Si angegeben.

Bei steigender Messtemperatur beträgt die Ladungsträgerkonzentration der Probe TGV068 ca.  $n = 4,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , was einem Bor-Gehalt in Silizium von ca. 0,92 % entspricht. Damit liegen bei Zimmertemperatur rund 40 % des nominell vorhandenen Dotierstoffs als Präzipitate vor. Die Ausscheidung des Dotierstoffs



**Abb. 5.2** Spezifischer elektrischer Widerstand, Beweglichkeit und Seebeck-Koeffizient der nk-Si:B-Probe TGV068. Die Messung erfolgte von 60  $^{\circ}\text{C}$  zu 960  $^{\circ}\text{C}$  zu 60  $^{\circ}\text{C}$ . Der Verlauf der Messung ist durch Pfeile verdeutlicht. Die angegebenen Ladungsträgerkonzentrationen sind mit den Steigungen der linearen Anpassungen (rot) und Gl. 4.3 berechnet worden. Die Beweglichkeiten sind nicht direkt gemessen, sondern mit Hilfe der berechneten Ladungsträgerkonzentrationen in dem Temperaturbereich berechnet worden, in welchem kein Dotierstoff ausfällt ( $T < 600$   $^{\circ}\text{C}$ ). Zusätzlich zu den Messdaten der Probe TGV068 sind die Messdaten einer polykristallinen Si:B-Probe von Yamashita *et al.* [114] gezeigt. Diese dienen zusammen mit dem theoretischen Verlauf des Seebeck-Koeffizienten (gestrichelte Linie) nach Gl. 2.36 bei  $n = 4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und  $m_{\text{D}}^* = 1,29 \cdot m_{\text{e}}$  zur Diskussion des Seebeck-Effekts im nk-Si:B. Die gepunkteten Linien zeigen das Maximum des Seebeck-Koeffizienten bei steigender Messtemperatur.



bei  $T > 600^\circ\text{C}$  führt zu einem Wachstum der Dotierstoff-Präzipitate [117], welches mit dem Lifshitz-Slyozov-Modell [118] beschrieben werden kann. Dabei wachsen die Präzipitate oberhalb eines temperaturabhängigen, kritischen Radius mit einer Geschwindigkeit, welche von der Diffusionskonstanten des Dotierstoffs abhängt [117].

### Bipolar-Effekt oder Dotierstoffeinbau

Der verstärkte, nicht-lineare Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstands nimmt ab ca.  $840^\circ\text{C}$  wieder ab, wobei der spezifische Widerstand bei ca.  $900^\circ\text{C}$  ein Maximum bei ca.  $50\ \mu\Omega\text{m}$  erreicht. Dieses Maximums kann prinzipiell zwei Ursachen haben: So kann es ab dieser Temperatur zu einem Wiedereinbau des ausgeschiedenen Dotierstoffs oder zu einer thermischen Anregung von Minoritätsladungsträgern über die Bandlücke kommen. Prinzipiell können auch beide Effekte auftreten.

Kommt es zur thermischen Anregung von Minoritätsladungsträgern über die Bandlücke, was auch als Bipolar-Effekt bezeichnet wird [60], lässt sich die Bandlücke aus dem Maximum des Seebeck-Koeffizienten wie folgt abschätzen [119]:

$$E_G = 2e\alpha_{\max}T_{\max} . \quad (5.6)$$

Die gepunkteten Linien in Abb. 5.2 zeigen das Maximum im Seebeck-Koeffizienten von ca.  $\alpha_{\max} = 300\ \mu\text{V/K}$  bei  $T_{\max} = 870^\circ\text{C}$  und steigender Messtemperatur. Damit ergibt sich eine Bandlücke von ca.  $E_G = 0,69\text{ eV}$ . Zum Vergleich lässt sich die Bandlücke unter Berücksichtigung einer Verringerung der Bandlücke des nk-Si:B aufgrund der hohen Dotierung [120] und der hohen Temperatur [121] auch wie folgt abschätzen [122]:

$$E_G(N, T) = E_{G,0} - \frac{\tilde{\alpha} \cdot T^2}{\tilde{\beta} + T} - E_1 \left( \ln \frac{N}{N_0} + \sqrt{\ln^2 \frac{N}{N_0} + \tilde{C}} \right) . \quad (5.7)$$

Hierbei ist  $E_{G,0} = 1,169\text{ eV}$  die Bandlücke von Si bei 0 K [30]. Die materialspezifischen Konstanten sind für Si:  $\tilde{\alpha} = 4,9 \cdot 10^{-4}\text{ eV/K}$  und  $\tilde{\beta} = 655\text{ K}$  [30] sowie  $E_1 = 9\text{ meV}$ ,  $N_0 = 10^{17}\text{ cm}^{-3}$  und  $\tilde{C} = 0,5$  [120]. Unter der Annahme, dass die effektive Dotierstoffkonzentration der Ladungsträgerkonzentration gleicht, ergibt sich für  $N = n = 4,6 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  und  $T = 870^\circ\text{C}$  eine Bandlücke von  $E_G = 0,66\text{ eV}$ , was gut mit der Abschätzung der Bandlücke aus dem Seebeck-Koeffizienten übereinstimmt. Die gute Übereinstimmung legt die Vermutung nahe, dass der Bipolar-Effekt bei  $T_{\max}$  auftritt und sich das Maximum im Seebeck-Koeffizienten und des spezifischen Widerstands damit erklären lässt. Dennoch stellt dies keinen Beweis dar.

In Ref. [123] wurde hingegen mit resonanter Ultraschallspektroskopie an nanokristallinem  $\text{Si}_{0,784}\text{Ge}_{0,196}\text{P}_{0,020}$  nachgewiesen, dass das Maximum des spezifischen Widerstands bei hohen Temperaturen nicht auf den Bipolar-Effekt, sondern auf den Wiedereinbau von Phosphor zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis ist vermutlich auf nk-Si:P übertragbar, was jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht wird. Da die Löslichkeit von Bor und Phosphor in Silizium unterschiedlich ist und die Diffusivität von Phosphor im Vergleich zu Bor in Silizium bei 900 °C ungefähr 3 mal so hoch ist [124], lässt sich das Ergebnis aus Ref. [123] jedoch vermutlich nicht auf nk-Si:B übertragen.

Im Temperaturbereich zwischen 870–960 °C liegt der spezifische Widerstand bei fallender Messtemperatur deutlich über dem spezifischen Widerstand bei steigender Messtemperatur, d. h. es ist ein Hysterese-Effekt erkennbar. Dieser Hysterese-Effekt zeigt, dass es in diesem Temperaturbereich eine bedeutsame Dotierstoffdynamik gibt, welche prinzipiell vom vollständig reversiblen Bipolar-Effekt überlagert sein kann.

Sofern es ab 870 °C zu einem Wiedereinbau des Dotierstoffs kommt, sollte es bei einer konstanten Beweglichkeit der Ladungsträger - sowohl mit als auch ohne Bipolar-Effekt - zu einer schwachen Hysterese im spezifischen Widerstand zwischen 870–960 °C kommen, wobei der spezifische Widerstand bei fallender Messtemperatur dann leicht unter dem spezifischen Widerstand bei steigender Messtemperatur liegen sollte. Dies ist allerdings nicht der Fall, da der spezifische Widerstand bei fallender Messtemperatur deutlich über dem spezifischen Widerstand bei steigender Messtemperatur liegt.

Die beobachtbare Hysterese lässt sich hingegen mit einer kontinuierlichen Dotierstoffausscheidung im Temperaturbereich zwischen 870–960 °C erklären, wenn bei  $T_{\text{max}} = 870$  °C der Bipolar-Effekt einsetzt. So könnte der spezifische Widerstand bei steigender Temperatur fallen, obwohl weiterhin Dotierstoff aus dem Silizium-Gitter ausgeschieden wird. Folglich käme es bei einer Abkühlung und dem reversiblen Rückgang des Bipolar-Effekts zu einer Hysterese, wie sie in Abb. 5.2 zu beobachten ist.

Die gute Übereinstimmung in der Abschätzung von  $E_G$  aus dem Maximum des Seebeck-Koeffizienten und der Berechnung von  $E_G$  mit Gl. 5.7 sowie der Verlauf der Hysterese im Temperaturbereich zwischen 870–960 °C, weisen darauf hin, dass der Bipolar-Effekt zusammen mit der kontinuierlichen Ausscheidung von Dotierstoff in nk-Si:B im Temperaturbereich zwischen 870–960 °C auftritt. Eine zweifelsfreie Klärung dieser Frage ist vermutlich mit der resonanten Ultraschallspektroskopie möglich (siehe Ref. [123]).

### Beweglichkeit der Ladungsträger

Der spezifische Widerstand nimmt bei sinkender Messtemperatur aufgrund der Dotierstoffausscheidung bis ca.  $64 \mu\Omega \text{ m}$  bei  $750^\circ\text{C}$  weiterhin zu. Zwischen  $750\text{--}600^\circ\text{C}$  stoppt die Ausscheidung des Dotierstoffs allmählich, woraufhin das nk-Si:B wieder in den metastabilen Zustand übergeht und der spezifische Widerstand linear mit der Temperatur fällt. Am Ende der Messung beträgt der spezifische Widerstand bei  $60^\circ\text{C}$  ca.  $31 \mu\Omega \text{ m}$ , was ungefähr doppelt so hoch ist wie bei Beginn der Messung.

Die aus den Seebeck-Koeffizienten berechneten Ladungsträgerkonzentrationen zeigen, dass die Ladungsträgerkonzentration der Probe bei  $60^\circ\text{C}$  aufgrund der Dotierstoffausscheidung während der gesamten Messung nur um ca. 20 % abgenommen hat (siehe Abb. 5.2). Insofern muss es noch eine weitere Ursache als die gesunkene Ladungsträgerkonzentration geben, um die Verdopplung des spezifischen Widerstands zu erklären.

Offensichtlich hat die Ausscheidung des Dotierstoffs neben der Ladungsträgerkonzentration auch die Mikrostruktur und damit die Beweglichkeit der Probe signifikant verändert. So beträgt die Beweglichkeit der Probe bei Beginn der Messung bei  $60^\circ\text{C}$  ca.  $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Am Ende der Messung beträgt die Beweglichkeit bei  $60^\circ\text{C}$  hingegen nur noch ca.  $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (siehe Abb. 5.2). Demnach hat die Beweglichkeit aufgrund der Dotierstoffumordnung um ca. 40 % abgenommen. Eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration um 20 % zusammen mit einer Verringerung der Beweglichkeit um 40 % erklärt die Verdopplung des spezifischen Widerstands.

Generell liegen die berechneten Beweglichkeiten der nk-Si:B-Probe deutlich unter der berechneten Beweglichkeit der polykristallinen Si:B-Probe, welche von Yamashita *et al.* mit dem Lichtbogen-Schmelzverfahren hergestellt wurde und eine Ladungsträgerkonzentration von ca.  $n = 4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  aufweist. Da die Ladungsträgerkonzentrationen der nk-Si:B- und der polykristallinen Si:B-Probe ähnlich sind, zeigt die ungefähr 5 mal so hohe Beweglichkeit der polykristallinen Si:B-Probe deutlich, dass die nk-Si:B-Probe einen wesentlich höheren spezifischen Restwiderstand hat. Dies ist einleuchtend, da das nk-Si:B signifikant mehr Korngrenzen, Gitterfehler, Störstellen etc. aufweist, welche zur Streuung der Ladungsträger und einem entsprechend hohen spezifischen Restwiderstand führen.

### Seebeck-Koeffizient des nk-Si:B

Der Seebeck-Koeffizient der Probe TGV068 steigt von ca.  $170 \mu\text{V/K}$  bei  $60^\circ\text{C}$  auf ca.  $240 \mu\text{V/K}$  bei  $590^\circ\text{C}$  linear mit der Temperatur an, was in Einklang mit Gl. 2.36 steht. Ab  $600^\circ\text{C}$  beginnt allmählich die Dotierstoffausscheidung, wodurch der Seebeck-Koeffizient, ähnlich wie der spezifische Widerstand, verstärkt mit der Temperatur ansteigt. Dem Maximum im Seebeck-Koeffizienten bei ca.  $870^\circ\text{C}$  liegt

die gleiche Ursache zu Grunde wie dem Maximum im spezifischen Widerstand. Das heißt, es ist auf die Dotierstoffdynamik oder eine Kombination aus dem Bipolar-Effekt und der Dotierstoffdynamik zurückzuführen. Beim Abkühlen tritt, wie beim spezifischen Widerstand, ein Hysterese-Effekt auf, wobei der Seebeck-Koeffizient beim Aussetzen der Dotierstoffausscheidung ab ca. 600 °C linear mit der Temperatur fällt. Am Ende der Messung beträgt der Seebeck-Koeffizient ca. 215  $\mu\text{V/K}$  bei 60 °C, was einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten um ca. 26 % im Vergleich zum Seebeck-Koeffizienten bei Beginn der Messung entspricht. Diese Steigerung lässt sich nicht ausschließlich durch eine um ca. 20 % gesunkene Ladungsträgerkonzentration erklären, da der Seebeck-Koeffizient in Folge dessen nur um ca. 16 % gestiegen wäre. Die Steigerung des Seebeck-Koeffizienten ist vielmehr durch die geringere Ladungsträgerkonzentration und die gesunkene Beweglichkeit zu erklären (vgl. Gl. 2.32).

Der besondere Einfluss der Beweglichkeit auf den Seebeck-Koeffizienten macht sich auch bei einem Vergleich des Seebeck-Koeffizienten der Probe TGV068 zum Seebeck-Koeffizienten der polykristallinen Si:B-Probe von Yamashita *et al.* bemerkbar. So ist der Seebeck-Koeffizient der nk-Si:B-Probe signifikant höher als der Seebeck-Koeffizient der polykristallinen Siliziumprobe, obwohl beide Proben eine ähnliche Ladungsträgerkonzentration aufweisen. Dieser verstärkte Seebeck-Effekt in nk-Si:B ist auf einen (zumindest bei hohen Temperaturen) temperaturunabhängigen Beitrag zum Seebeck-Koeffizienten zurückzuführen, welcher nicht in Gl. 2.36 berücksichtigt ist. Ein Vergleich des Seebeck-Koeffizienten der polykristallinen Siliziumprobe von Yamashita *et al.* mit dem theoretischen Verlauf des Seebeck-Koeffizienten nach Gl. 2.36 bei  $n = 4,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und  $m_{\text{D}}^* = 1,29 \cdot m_{\text{e}}$  (siehe Abb. 5.2) zeigt, dass bereits die polykristalline Siliziumprobe Anteile im Seebeck-Koeffizienten aufweist, welche nicht mit Gl. 2.36 berücksichtigt werden. Jedoch ist diese Steigerung klein im Vergleich zur Steigerung des Seebeck-Koeffizienten im nk-Si:B.

Ein häufig diskutierter Mechanismus zur Steigerung des Seebeck-Koeffizienten ist die verstärkte Streuung von Ladungsträgern mit geringer Energie [34, 105, 125–129]. Dieses bereits in Abschnitt 2.5.1 vorgestellte Konzept der Energie-Filterung lässt sich mit einer Energiebarriere  $E_{\text{B}}$  beschreiben, wobei die Ladungsträger mit  $E < E_{\text{B}}$  am Transport gehemmt oder gehindert werden. Über die Einführung der zusätzlichen Relaxationszeit

$$\tau_{\text{EF}}(E) = \tau_0 \cdot \Theta(|E| - E_{\text{B}}) \quad (5.8)$$

ist es möglich, diesen Effekt bei der Interpretation bzw. Beschreibung des Seebeck-Koeffizienten zu berücksichtigen [130]. Hierbei ist  $\Theta$  die Heaviside-Funktion und  $\tau_{\text{EF}}$  kann gemäß der Regel von Mathiessen mit den Relaxationszeiten der akustischen Phononenstreuung, der Streuung an Störstellen etc. kombiniert werden [130].

Das Entstehen der Energiebarriere wird zuweilen durch einen Schottky-Kontakt an

den Korngrenzen im dotierten Halbleiter erklärt, wie z. B. in Ref. [131]. Bei moderaten Dotierstoffkonzentrationen können die Ladungsträger die Schottky-Barriere mittels thermionischer Emission überwinden [132], wodurch es tatsächlich zu einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten kommen kann [133]. Für hoch dotierte Halbleiter ist diese Barriere jedoch sehr schmal und hat keinen nennenswerten Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten [133, 134]. Allerdings können andere Mechanismen an den Korngrenzen, wie Streuung aufgrund von Unordnung, zu einer Steigerung des Seebeck-Koeffizienten führen [133]. So wird in Ref. [134] angenommen, dass der hohe temperaturunabhängige spezifische Widerstand durch Streuung der Ladungsträger an Gitterfehlanspassungen verursacht wird.

Nach Anderson [135] kann es aufgrund von Unordnung auch zur Lokalisation niederenergetischer Ladungsträger kommen. Hierbei stellt  $E_B$  eine Beweglichkeitskante dar, wobei Ladungsträger mit  $E < E_B$  lokalisiert sind, aber bei  $T > 0$  mittels Hüpfen (engl. *hopping conduction*) am Transport teilnehmen können [136, 137]. In diesem Fall lässt sich die elektrische Leitfähigkeit mit

$$\sigma(E) = \sigma_0(E) \exp\left(-\frac{W(E)}{k_B T}\right) \quad (5.9)$$

beschrieben, wobei  $W(E)$  die Differenz in der Energie der beim Hüpfen beteiligten Zustände ist [138]. Gl. 2.32 sollte auch in diesem Fall gelten, womit der Seebeck-Koeffizient einen konstanten Term und einen Term linear mit der Temperatur enthalten würde [138]. Auf diese Weise wurde der Seebeck-Koeffizient von Cersulfid von Cutler und Mott beschrieben [139].

Die derzeit vielversprechendste Erklärung für eine Steigerung des Seebeck-Koeffizienten in degeneriertem nk-Si:B stammt von Narducci *et al.* [140]. In ihrer Veröffentlichung vom April 2014 erklären die Autoren die Steigerung des Seebeck-Koeffizienten durch die Filterung niederenergetischer Ladungsträger an Potentialbarrieren, welche durch Siliziumborid ( $\text{SiB}_n$ ) Präzipitate entstehen. Die Entstehung der Barrieren ist dabei abhängig von der Dotierstoffkonzentration, der Korngröße und -Orientierung. Im besten Fall kann es sogar zu einer Steigerung des Leistungsfaktors kommen, was bei einer durchschnittlichen Korngröße von 30–50 nm am wahrscheinlichsten ist [140].

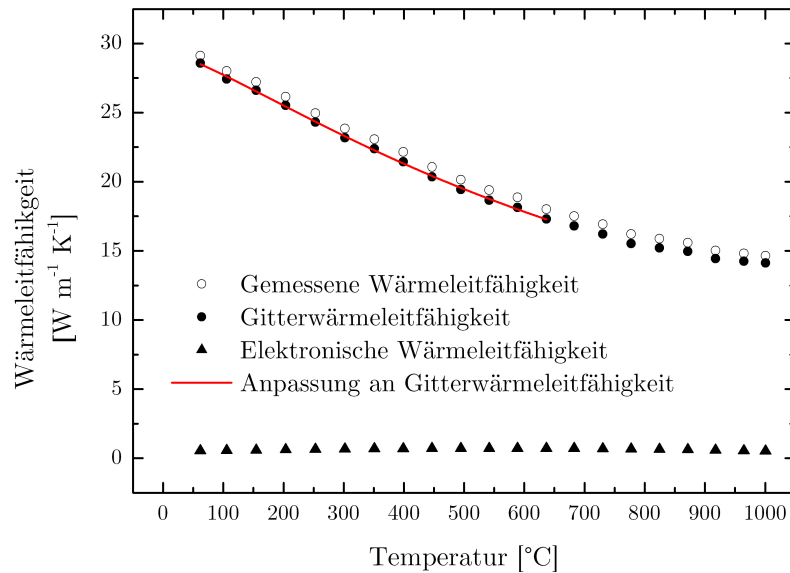
Letzten Endes ist die Ursache für den erhöhten Seebeck-Effekt in degeneriertem nk-Si:B derzeit nicht vollständig aufgeklärt. Eine vollständige Aufklärung dieses Phänomens würde ein tieferes Verständnis des thermoelektrischen Transport in hoch dotiertem nk-Si ermöglichen, mit dessen Hilfe eine weitere Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften möglich sein könnte. Ein experimenteller Nachweis zur Steigerung des Seebeck-Koeffizienten aufgrund von Energie-Filterung, ist mit der Messung des transversalen Nernst-Ettingshausen-Effekt möglich [64]. Der Phonon-Drag-Effekt ist in sehr hoch dotiertem Silizium sehr klein [141] und kann

prinzipiell als Ursache für den erhöhten Seebeck-Koeffizienten ausgeschlossen werden.

### 5.1.3 Wärmeleitfähigkeit des nanokristallinen Siliziums

Die Wärmeleitfähigkeit der Probe TGV068 wurde mit der *LFA 457 MicroFlash* zwischen 60–1000 °C gemessen und ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit setzt sich aus der elektronischen Wärmeleitfähigkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit zusammen. Die elektronische Wärmeleitfähigkeit ist mit Gl. 2.51 aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet worden. Die Gitterwärmeleitfähigkeit berechnet sich aus der Differenz der gemessenen Wärmeleitfähigkeit und der elektronischen Wärmeleitfähigkeit (siehe Gl. 2.50).

Die elektronische Wärmeleitfähigkeit der Probe TGV068 beträgt zwischen 0,5–0,8 W/mK und macht nur 2–5 % der gemessenen Wärmeleitfähigkeit aus. Zur Berechnung der elektronischen Wärmeleitfähigkeit wurde das metallische Limit der Lorenz-Zahl verwendet. Da der tatsächliche Wert der Lorenz-Zahl für dotiertes Silizium mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $10^{20}$ – $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> nach Ref. [60] zwischen 90–100 % des metallischen Limits liegt, ist der tatsächliche Wert der elektronischen Wärmeleitfähigkeit der Probe TGV068 vermutlich marginal geringer.



**Abb. 5.3** Gemessene Wärmeleitfähigkeit der nk-Si:B-Probe TGV068. Dargestellt sind die gemessene Wärmeleitfähigkeit, die elektronische Wärmeleitfähigkeit und die Gitterwärmeleitfähigkeit. Die Anpassung an die Gitterwärmeleitfähigkeit erfolgte mit Gl. 5.10.

Die Gitterwärmeleitfähigkeit der Probe TGV068 macht 95–98 % der gemessenen Wärmeleitfähigkeit aus und sinkt von ca. 28 W/mK bei 60 °C bis 14 W/mK bei 1000 °C. Dass die Wärmeleitfähigkeit in dem gemessenen Temperaturbereich mit steigender Temperatur abnimmt, ist auf die Zunahme von Phonon-Phonon-Stößen, genauer gesagt den Umklapp-Prozessen [27, 28], zurückzuführen. Da die Anzahl der Phononen bei hohen Temperaturen ungefähr proportional zu  $T$  zunimmt und die Wärmekapazität zunehmend der Regel von Dulong-Petit folgt, nimmt die Wärmeleitfähigkeit entsprechend  $\kappa \propto 1/T^x$  ab, wobei  $x$  eine Zahl zwischen 1 und 2 ist [28]. Eine Anpassung an die Gitterwärmeleitfähigkeit mit der Funktion

$$\kappa(T) = \frac{1}{a + b \cdot T^x} \quad (5.10)$$

ist zusätzlich in Abb. 5.3 dargestellt, wobei  $a$  und  $b$  freie Parameter zur Anpassung sind. Die Anpassung ergab  $a \approx 0,03$ ,  $b \approx 4,1 \cdot 10^{-7}$  und  $x \approx 1,6$ . Somit entspricht der Temperaturverlauf der Gitterwärmeleitfähigkeit der Probe TGV068 dem im Allgemeinen experimentell beobachtbaren Verlauf der Gitterwärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen. Da es bei der Probe TGV068 ab einer Temperatur von ca. 600 °C allmählich zur Ausscheidung von Dotierstoff aus der Siliziummatrix kommt ist die Anpassung an die Gitterwärmeleitfähigkeit nur bis 600 °C durchgeführt worden.

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit der Probe TGV068 beträgt bei Zimmertemperatur (extrapoliert) ca. 30 W/mK, was ungefähr 19 % der Wärmeleitfähigkeit von undotiertem einkristallinem Silizium [23] entspricht. Diese Verringerung der Wärmeleitfähigkeit ist auf die hohe Dotierung und die intrinsische Nanostruktur, d. h. die hohe Dichte an Korngrenzen, Präzipitaten, Poren und weiteren Kristall- bzw. Gitterfehlern zurückzuführen. Diese Gitterfehler führen zu einer erhöhten Streuung der Phononen mit großen mittleren freien Weglängen und bedingen somit eine Reduktion der Wärmeleitfähigkeit. Die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit um mehr als 80 % zeigt die ausgesprochene Effektivität der Nanostrukturierung zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit.

## 5.2 Vergleich und Optimierung des nanokristallinen Siliziums

Um die Effizienz der auf nk-Si basierenden thermoelektrischen Generatoren zu erhöhen, wurden verschiedene Versuche zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl des nk-Si durchgeführt. Dazu wurden sowohl die Parameter Druck, Temperatur und Dotierstoffgehalt bei der Si:B-NP-Synthese im Heißwandreaktor, als auch die Parameter Temperatur, Heiz- und Kühlrate beim Stromintern der Si-NP



variiert. Zudem wurde der Einfluss des Stromsinterns mit und ohne einer elektrischen Bornitrid-Isolierung sowie eines gepulsten Stroms und einer doppelagigen Graphitfilz-Ummantelung der Matrice untersucht. Darüber hinaus wurde der Einfluss eines Ausheizens der Proben mittels Rapid Thermal Annealing (RTA, dt. *schnelles thermisches Ausheilen*) nach dem Stromsintern untersucht. Da die thermoelektrischen Transporteigenschaften bereits im vorangegangenen Abschnitt ausführlich diskutiert wurden, wird im Folgenden hauptsächlich auf die Auswirkungen der Parametervariationen, die Leistungsfaktoren und thermoelektrische Gütezahlen der Proben eingegangen. Um eine gute Lesbarkeit zu gewähren, werden einige Messergebnisse in Anhang F und G gezeigt. Die Sinterparameter sind vollständig in Anhang E dokumentiert. Die Parameter der Si-NP-Synthese sind in Anhang C aufgelistet.

### 5.2.1 Optimierung durch Variation der Syntheseparameter

Die in diesem Abschnitt diskutierten Proben wurden alle auf die gleiche Art und Weise gesintert, wobei die Sintertemperatur der Proben stets 1125 °C betrug.

#### Variation des Synthesedrucks

In Abb. F.1 sind die thermoelektrischen Transporteigenschaften von 4 nk-Si:B-Proben gezeigt, welche mit Si:B-NP gesintert wurden, welche bei Reaktordrücken von 250, 400, 600 und 1000 mbar synthetisiert wurden. Die übrigen Syntheseparameter wurden bei dieser Synthesereihe konstant gehalten. Ebenso erfolgte das Stromsintern der 4 nk-Si:B-Proben auf die gleiche Art und Weise (siehe Tab. E.1), sodass der Einfluss des Synthesedrucks auf die thermoelektrischen Transporteigenschaften deutlich wird.

Die mittels Gl. 4.3 berechneten Ladungsträgerkonzentration der 4 Proben liegen zwischen  $(3,4\text{--}4,6) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (siehe Tab. 5.1), wobei die nominelle Dotierstoffkonzentration bei 1,5 % Bor liegt. Bei vollständiger Aktivierung würde dies einer Ladungsträgerkonzentration von  $7,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  entsprechen. Insofern sind ungefähr 45–60 % des vorhandenen Dotierstoffs elektrisch aktiv, also in das Silizium-Gitter substitutionell eingebaut. Der nicht aktive Teil liegt vermutlich in Form von Präzipitaten vor.

Wie aus Abb. F.1 zu erkennen ist, sind die gemessenen spezifischen elektrischen Widerstände der 4 Proben ungefähr gleich. Die Seebeck-Koeffizienten sind dagegen leicht unterschiedlich, was sich deutlich am Leistungsfaktor zeigt, da der Seebeck-Koeffizient quadratisch in diesen eingeht. Die Leistungsfaktoren der 4 Proben sind nur



schwach von der Temperatur abhängig und liegen zwischen 1,6–2,6 mW/mK<sup>2</sup>. Prinzipiell ist kein systematischer Zusammenhang zwischen der Höhe des Leistungsfaktors und dem Synthesedruck der Si-NP erkennbar.

Auch bei der Wärmeleitfähigkeit ist kein systematischer Zusammenhang zwischen der Höhe der Wärmeleitfähigkeit und dem Synthesedruck der Si-NP erkennbar. Dieses Ergebnis ist unerwartet und unter Vorbehalt zu sehen, da niedrige Synthesedrucke im Allgemeinen zu weich-agglomerierten Partikeln mit höheren spezifischen Oberflächen führen, welche wiederum eine höhere Grenzflächendichte im versinterten Material und somit eine geringere Wärmeleitfähigkeit erzeugen sollten.

Mit Ausnahme der Probe TGV066 sind die  $zT$  Werte der 4 Proben bis 600 °C ungefähr gleich und betragen bei 600 °C ca. 0,10 (siehe Tab. 5.1). Aufgrund des relativ hohen Leistungsfaktor und der geringen Wärmeleitfähigkeit liegt der  $zT$ -Wert der Probe TGV066 bei 600 °C bei 0,13. Da weder beim Leistungsfaktor noch bei der Wärmeleitfähigkeit ein systematischer Zusammenhang zum Synthesedruck der Si-NP vorhanden ist, lässt sich auch kein direkter Einfluss des Synthesedruck auf  $zT$  erkennen.

### Variation der Synthesetemperatur

In Abb. F.2 sind die Messergebnisse der Proben TGV069 und TGV045 dargestellt, welche mit Si:B-NP gesintert wurden, welche bei unterschiedlichen Reaktortemperaturen synthetisiert wurden. Ansonsten sind die Synthese- und Sinterparameter dieser Proben nicht variiert worden. Zusätzlich sind die Transporteigenschaften der nk-Si:P-Probe TGV017 zum Vergleich mit der nk-Si:B-Probe TGV019 gezeigt, wobei die Probe TGV019 die besten thermoelektrischen Transporteigenschaften aller in dieser Arbeit präsentierten nk-Si:B-Proben aufweist.

Wie aus Abb. F.2 zu erkennen ist, hat die höhere Synthesetemperatur zu einem relativ hohen Leistungsfaktor der Probe TGV045 (Synthesetemperatur: 1000 °C) von ca. 2,5–3,0 mW/mK<sup>2</sup> geführt. Der Leistungsfaktor der Probe TGV069 (Synthesetemperatur: 900 °C) weist hingegen nur einen Wert von ca. 2,0–2,4 mW/mK<sup>2</sup> auf. Der höhere Leistungsfaktor ist maßgeblich auf die um ca. 20 % höhere Beweglichkeit der Probe TGV045 zurückzuführen. Für die höhere Beweglichkeit sind vermutlich die geringere spezifische Oberfläche und die höhere durchschnittliche Kristallitgröße der Si-NP der Charge HWR03 (1000 °C) verantwortlich (siehe Tab. C.1).

Der höhere Leistungsfaktor der Probe TGV045 (1000 °C) geht mit einer höheren Wärmeleitfähigkeit einher. Da sich die Zuwächse im Leistungsfaktor und der Wärmeleitfähigkeit ungefähr kompensieren, sind die thermoelektrischen Gütezahlen der beiden Proben ungefähr gleich. So beträgt  $zT$  bei 600 °C ca. 0,12 für die Probe TGV045 (1000 °C) und 0,11 für die Probe TGV069 (900 °C, siehe Tab. 5.1). Basierend auf diesen Messergebnissen lässt sich daher die Aussage treffen, dass eine

signifikante Steigerung von  $zT$  durch alleinige Variation der Synthesetemperatur eventuell nicht möglich ist. Jedoch könnte eine niedrige Synthesetemperatur in Verbindung mit einer hohen Sintertemperatur und/oder eines nachträglichen Ausheizens eine geeignete Strategie zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl sein.

Aus den Messergebnissen der Proben TGV017 und TGV019 lässt sich erkennen, dass die Si:B-NP aus dem Heißwandreaktor konkurrenzfähig zu den Si:P-NP aus dem Plasmareaktor sind, sofern die Synthese der Si:B-NP gut durchgeführt wird. Dabei ist wohl entscheidend, dass bei der Synthese im Heißwandreaktor ein Wasserstoff/Argon Gemisch als Träger- bzw. Schleiergas und kein Wasserstoff/Stickstoff Gemisch verwendet wird. Dies unterscheidet die Charge HWR01 von allen anderen Chargen aus dem Heißwandreaktor (siehe Tab. C.1). Der Gebrauch des Wasserstoff/Argon Gemisch führt zu einer signifikant höheren spezifischen Oberfläche der Si:B-NP, was in einer sehr niedrigen Wärmeleitfähigkeit der nk-Si-Proben resultiert. So sind die Wärmeleitfähigkeiten der Probe TGV017 und TGV019 ungefähr gleich, obwohl die spezifische Oberfläche der Si:P-NP der Charge PLR01 sogar noch wesentlich größer ist als die der Si:B-NP (siehe Tab. C.2). Da die nk-Si:B-Probe TGV019 einen höheren Leistungsfaktor im gemessenen Temperaturbereich als die Probe TGV017 aufweist, ist die thermoelektrische Gütezahl der Probe TGV019 höher als die der Probe TGV017.

### Variation der Dotierstoffkonzentration

In Abb. F.3 sind die thermoelektrischen Eigenschaften von 4 nk-Si:B-Proben gezeigt, welche unterschiedliche Dotierstoffkonzentrationen aufweisen. Außer der Dotierstoffkonzentration wurden bei der Synthese der Si:B-NP keine weiteren Parameter verändert.

Aus den Messungen geht hervor, dass der Leistungsfaktor mit Ausnahme der Probe TGV136 (2,0 % Bor) mit steigender Dotierstoffkonzentration zunimmt. Dass es keinen eindeutigen Trend im Leistungsfaktor gibt, zeigt sich auch in den Ladungsträgerkonzentrationen der Proben, welche in Tab. 5.1 dargestellt sind und zwischen  $(4,8\text{--}5,6) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  liegen. Die Ursache für die ähnlichen Ladungsträgerkonzentrationen liegt in der relativ niedrigen Sintertemperatur von 1125 °C. Bei 1125 °C lässt sich die Löslichkeit von Bor in Silizium nach Ref. [142] zu ungefähr 1,22 % abschätzen, was einer Ladungsträgerkonzentration von  $6,1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Insofern sind die Ladungsträgerkonzentrationen der Proben durch die maximale Löslichkeit bei der Sintertemperatur von 1125 °C begrenzt. Um die Auswirkung der Variation der Dotierstoffkonzentration auf die thermoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wäre es notwendig entweder ein nachträgliches Ausheizens dieser 4 Proben mittels RTA vorzunehmen oder die Si:B-NP bei höheren Temperaturen zu sintern.

Mit Ausnahme der Probe TGV152 (1,0 % Bor) sind die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der 4 Proben nur leicht unterschiedlich. Dass die Wärmeleitfähigkeit der Probe TGV152 (1,0 % Bor) signifikant höher ist als die Wärmeleitfähigkeiten der übrigen Proben, könnte eventuell darauf zurückzuführen sein, dass bei der Probe TGV152 (1,0 % Bor) fast der gesamte Dotierstoff substitutionell in das Silizium-Gitter eingebaut ist. Daher liegen kaum Dotierstoff-Präzipitate vor, welche den Phononentransport zusätzlich stören können.

Aus Abb. F.3 ist zu erkennen, dass die  $zT$ -Werte mit steigender Dotierstoffkonzentration zunehmen. Dieser Trend sollte sich sogar noch stärker ausprägen, wenn ein höherer Anteil des Dotierstoffs der Proben TGV135 (1,5 %), TGV136 (2,0 %) und TGV137 (2,5 %) elektrisch aktiv ist<sup>2</sup>. Dabei könnte das Maximum der thermoelektrischen Gütezahl des nk-Si:B aufgrund der relativ niedrigen Beweglichkeit der Ladungsträger im nk-Si eventuell dann erreicht werden, wenn die Dotierstoffkonzentration des nk-Si über der in Ref. [48] für den Leistungsfaktor angegeben optimalen Dotierstoffkonzentration von ca. 2,0 % Bor liegt (vgl. Abb. 2.6). Wenn ein gewisser Anteil an Dotierstoff-Präzipitaten die Wärmeleitfähigkeit reduziert oder sich durch Energie-Filterung positiv auf den Leistungsfaktor auswirkt, liegt der optimale Bor-Gehalt eventuell sogar über der Dotierstoffkonzentration, welche bei vollständiger Aktivierung optimal ist.

### Zusammenfassender Vergleich der Si-NP-Chargen

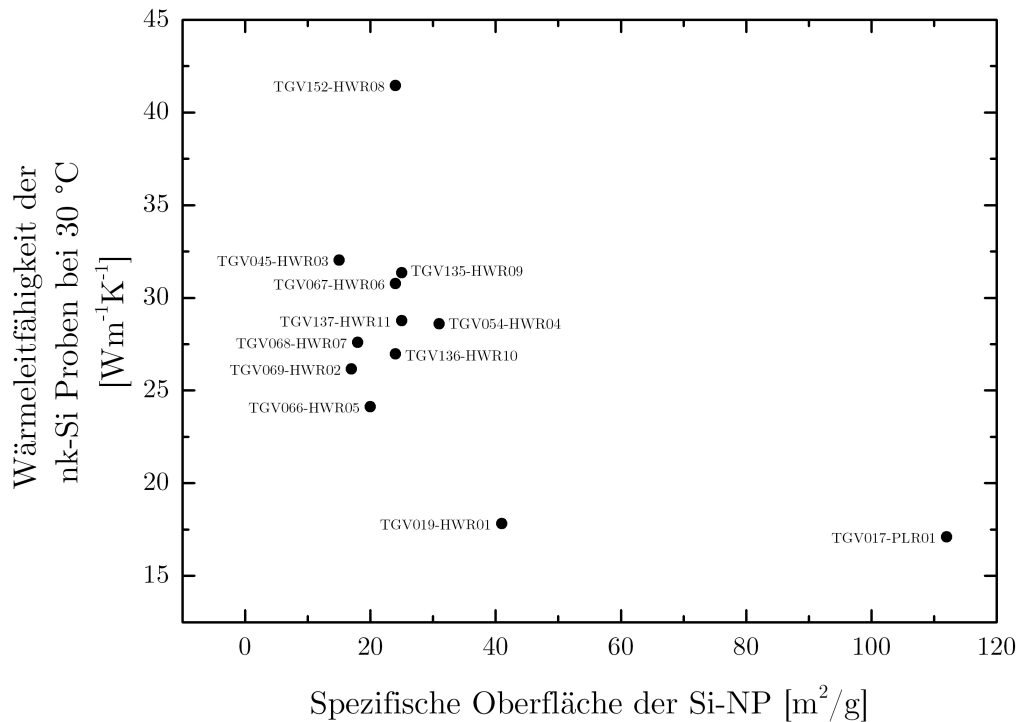
In diesem Abschnitt wurden 12 nk-Si-Proben verglichen, welche mit Si-NP aus 12 unterschiedlichen Chargen gesintert wurden. Da die Sinterparameter der Proben identisch sind, lässt sich ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeit der Proben in Bezug auf die spezifische Oberfläche der Si-NP durchführen. Dies ist für die Wärmeleitfähigkeit bei 30 °C in Abb. 5.4 gezeigt.

Da eine höhere spezifische Oberfläche der Si-NP prinzipiell zu einer höheren Grenzflächendichte in den versinterten Proben führen sollte, sollte ein erkennbarer Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Oberfläche erkennbar sein. Dies ist allerdings nicht der Fall, was deutlich macht, dass die Wärmeleitfähigkeit noch von weiteren Faktoren, wie dem Oxid- und Präzipitatgehalt der Proben abhängt. Dennoch weisen die beiden Proben mit den niedrigsten Wärmeleitfähigkeiten die höchsten spezifischen Oberflächen der zum Sintern verwendeten Si-NP auf.

In Tab. 5.1 sind die Ladungsträgerdichten, die Leistungsfaktoren und  $zT$ -Werte der nk-Si:B-Proben zusammengefasst, welche zur Untersuchung des Einfluss der Syntheseparameter hergestellt wurden. Prinzipiell lässt sich aus den Versuchsreihen ableiten, dass eine alleinige Optimierung der Syntheseparameter nicht zielführend

---

<sup>2</sup>Aus Ref. [142] lässt sich abschätzen, dass das nk-Si:B bei mindestens 1270 °C gesintert bzw. nachträglich ausgeheizt werden muss, um 2,5 % Bor in Silizium zu lösen.



**Abb. 5.4** Darstellung der Wärmeleitfähigkeit bei 30 °C von 12 nk-Si-Proben in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Si-NP, welche jeweils zum Sintern der Proben verwendet wurden.

ist. Die nachfolgende Verarbeitung muss abgestimmt sein auf die Synthese der Si-NP. Nichtsdestotrotz sollte bei der Synthese auf jeden Fall ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Argon als Träger- bzw. Schleiergas eingesetzt werden, um eine hohe spezifische Oberfläche der Si-NP zu erzielen. Weiterhin ist eine hohe Bor-Konzentration von ca. 2,5 % vorteilhaft, um einen hohen Leistungsfaktor zu erzielen. Über den direkten Einfluss des Synthesedrucks auf die thermoelektrische Gütezahl kann auf Grundlage der hier gezeigten Experimente keine klare Aussage getroffen werden. Da ein niedriger Reaktordruck eine hohe spezifische Oberfläche der Si-NP erzeugt, ist es jedoch vermutlich vorteilhaft, die Synthese bei niedrigen Reaktordrücken durchzuführen. Dabei ist es allerdings erforderlich eine niedrige Reaktortemperatur von 900–1000 °C zu nutzen, ansonsten bleibt die spezifische Oberfläche der Si:B-NP gering (vgl. Tab. C.1). Zusammenfassend könnte eine geeignete Strategie zur Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl des nk-Si:B eine Synthese der Si:B-NP bei 250 mbar, 900 °C, 2,5 % Bor und einem H<sub>2</sub>/Ar Gasgemisch als Schleier- bzw. Trärgas sein. Auf eine Optimierung der nachfolgenden Verarbeitung der Si:B-NP wird im Folgenden eingegangen.

**Tab. 5.1** Ladungsträgerdichten, Leistungsfaktoren und  $zT$ -Werte der nk-Si:B-Proben, welche mit unterschiedlichen Si:B-NP gesintert wurden. Bei der Synthese der Partikel wurde systematisch der Reaktordruck, die Reaktortemperatur und die Dotierstoffkonzentration variiert. Die Ladungsträgerdichten sind mit Gl. 4.3 aus den linearen Steigungen der Seebeck-Koeffizienten berechnet worden.

Probe	Si:B-NP-Charge	Variierter Synthese-Parameter	Ladungsträgerdichte [ $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ]	Leistungsfaktor bei 600 °C [mW/mK <sup>2</sup> ]	$zT$ bei 600 °C
TGV054	HWR04	Druck: 250 mbar	4,6	2,2	0,10
TGV066	HWR05	Druck: 400 mbar	3,4	2,5	0,13
TGV067	HWR06	Druck: 600 mbar	4,4	2,3	0,10
TGV068	HWR07	Druck: 1000 mbar	4,6	2,0	0,10
TGV069	HWR02	Temperatur: 900 °C	4,7	2,3	0,11
TGV045	HWR03	Temperatur: 1000 °C	5,4	2,9	0,12
TGV152	HWR08	Bor-Gehalt: 1,0 %	4,8	2,5	0,09
TGV135	HWR09	Bor-Gehalt: 1,5 %	5,1	2,7	0,12
TGV136	HWR10	Bor-Gehalt: 2,0 %	5,6	2,4	0,12
TGV137	HWR11	Bor-Gehalt: 2,5 %	5,2	3,0	0,14

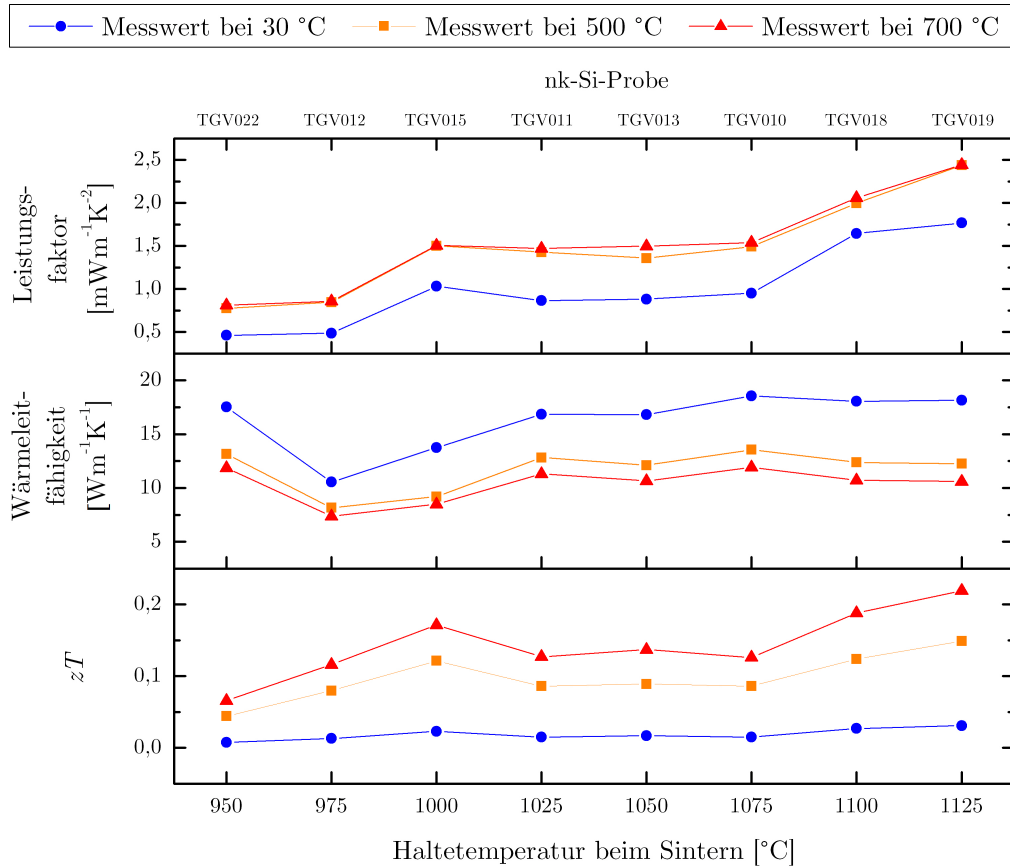
### 5.2.2 Optimierung durch Variation der Sinterparameter

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Sinterparameter auf die thermoelektrischen Eigenschaften der nk-Si:B-Proben untersucht. Dazu wurden die Proben der jeweiligen Versuchsreihe mit Si:B-NP aus nur einer Heißwandreaktor-Charge hergestellt.

#### Variation der Sintertemperatur

Um den Einfluss der Sintertemperatur auf die thermoelektrischen Eigenschaften des nk-Si:B zu untersuchen, wurden 8 Proben mit Si:B-NP der Charge HWR01 gesintert. Dabei wurde außer der Temperatur kein weiterer Sinterparameter variiert. Die Messdaten zu dieser Versuchsreihe sind in Abb. 5.5 dargestellt und in Ref. [25] veröffentlicht. In der Darstellung ist zu beachten, dass die  $x$ -Achse nicht die Messtemperatur, sondern die Sintertemperatur der jeweiligen Proben zeigt. Die Messdaten sind nur für 30, 500 und 700 °C angegeben.

Es ist ersichtlich, dass der Leistungsfaktor mit steigender Sintertemperatur zunimmt, wobei die Wärmeleitfähigkeit nur geringfügig durch die Sintertemperatur beeinflusst wird. Dass die Wärmeleitfähigkeit kaum mit steigender Sintertemperatur



**Abb. 5.5** Leistungsfaktor, Wärmeleitfähigkeit und  $zT$ -Werte von 8 nk-Si:B-Proben, welche bei unterschiedlichen Temperaturen gesintert wurden. Die Sintertemperaturen sind auf der  $x$ -Achse dargestellt. Die Messwerte sind bei 30, 500 und 700 °C gezeigt und bei der jeweiligen Messtemperatur zur Orientierung mit Linien verbunden.

zunimmt, ist auch bei nk-Si beobachtet worden, welches mittels Heißpressen gesintert wurde [24]. Dies erscheint auf den ersten Blick widersprüchlich, lässt sich aber eventuell damit erklären, dass die Gitterwärmeleitung in Silizium von Phononen mit einer mittleren freien Weglänge von 100 nm bis zu einigen Mikrometern dominiert wird [143]. Bei Zimmertemperatur werden mehr als 90 % der Gitterwärmeleitfähigkeit von Phononen mit einer mittleren freien Weglänge von über 80 nm verursacht [143]. Wenn die mittlere freie Weglänge der Phononen größer ist als die durchschnittliche Kristallitgröße, werden diese so stark an den Korngrenzen gestreut, dass ihr effektiver Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit sehr stark abnimmt. Insofern ändert sich die Wärmeleitfähigkeit des nk-Si nur geringfügig, wenn sich die durchschnittliche Kristallitgröße zwischen 10–100 nm ändert, da bereits ab einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 100 nm der Großteil der Phononenmoden nicht mehr effektiv am Wärmetransport teilnehmen kann.

Wie in Tab. 3.2 zu sehen ist, beträgt die durchschnittliche Kristallitgröße der bei 950 °C gesinterten Probe 43 nm. Die durchschnittliche Kristallitgröße der bei 1125 °C

gesinterten Probe beträgt 80 nm. Diese geringfügige Vergrößerung der Kristallite unterhalb 100 nm hat somit kaum einen Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit, jedoch auf die Beweglichkeit der Ladungsträger, was den beobachtbaren Trend erklären kann. Folglich nimmt die thermoelektrische Gütezahl mit steigender Sintertemperatur signifikant zu. So beträgt der  $zT$ -Wert der bei 1125 °C gesinterten Probe bei 600 °C ca. 0,18. Hingegen weist die bei 950 °C gesinterte Probe bei 600 °C nur ein  $zT$  von ca. 0,05 auf.

### Variation der Heiz- und Kühlrate

Zur Untersuchung des Einflusses der Heiz- und Kühlrate beim Stromsintern des nk-Si:B, wurden 3 Proben bei 1125 °C mit Si:B-NP der Charge HWR04 gesintert. Dabei wurden die Raten variiert, wobei die Heizrate stets so hoch wie die Kühlrate war. Die Raten betrugen 100, 250 und 400 K/min (siehe Tab. E.1). Ansonsten wurde kein Parameter variiert. Zusätzlich wurde eine weitere Probe bei 400 K/min und einer höheren Haltetemperatur beim Sintern (1250 °C) hergestellt.

Die thermoelektrischen Eigenschaften der 4 Proben sind in Abb. G.1 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass der spezifische Widerstand mit steigender Heiz- und Kühlrate sinkt. Dies ist auf eine mit der Rate zunehmende Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit der Ladungsträger zurückzuführen (siehe Tab. 5.2). Insofern ist davon auszugehen, dass die höheren Stromstärken, welche notwendig sind, um die hohen Heizraten zu erreichen, einen signifikanten Einfluss auf die Mikrostruktur des nk-Si:B haben. Dabei ist nicht klar, ob die Verbesserung der Beweglichkeit auf eine Vergrößerung der Kristallite, einen günstigeren Kontakt der einzelnen Kristallite oder Umordnungen von z. B. Oxid- oder Dotierstoff-Präzipitaten zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der Absolutbetrag der Seebeck-Koeffizienten mit steigender Heiz- und Kühlrate sinkt. Dabei lässt sich die Abnahme nicht direkt mit einer steigenden Ladungsträgerkonzentration erklären. Zum einen könnte sich die Abnahme des Seebeck-Koeffizienten durch einen besseren Kontakt der Kristallite erklären lassen. Dies unterstützt die Vermutung, dass der temperaturunabhängige Beitrag zum Seebeck-Koeffizient zumindest teilweise durch energieabhängige Streuprozesse an den Kristallit- bzw. Korngrenzen hervorgerufen wird. Zum anderen könnte sich die Abnahme des Seebeck-Koeffizienten indirekt durch eine mit der Heiz- und Kühlrate steigenden Ladungsträgerdichte erklären lassen. So gibt es mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration weniger  $\text{SiB}_n$ -Präzipitate, welche als Potential-Barrieren fungieren und mittels Energie-Filterung den Seebeck-Koeffizient erhöhen können. Folglich müssten die Proben TGV056 und TGV070, bei welchen der Dotierstoff (fast) vollständig elektrisch aktiv vorliegt, den geringsten Seebeck-Koeffizient aufweisen, was auch der Fall ist. Die hohe Ladungsträgerkonzentration



**Tab. 5.2** Thermoelektrische Eigenschaften der nk-Si:B-Proben, welche mit unterschiedlichen Heiz- und Kühlraten gesintert worden sind. Mit Ausnahme der Probe TGV070 betrug die Haltetemperatur beim Sintern der Proben 1125 °C. Die Ladungsträgerdichten sind mit Gl. 4.3 berechnet worden. Die Beweglichkeiten der Löcher sind mit den berechneten Ladungsträgerdichten aus den gemessenen spezifischen elektrischen Widerständen berechnet worden.

Probe	Heiz- und Kühlrate [K/min]	Ladungs- trägerdichte [10 <sup>20</sup> cm <sup>-3</sup> ]	Beweglichkeit bei 600 °C [cm <sup>2</sup> /Vs]	Leistungsfaktor bei 600 °C [mW/mK <sup>2</sup> ]	$zT$ bei 600 °C
TGV054	100	4,6	4,9	2,2	0,10
TGV055	250	4,7	5,8	2,4	0,12
TGV056	400	6,9	6,1	2,5	0,13
TGV070 *	400	7,5	7,2	3,0	0,13

\* Die Probe TGV070 wurde bei einer Haltetemperatur von 1250 °C gesintert.

der beiden Proben ist dabei auch auf die hohe Kühlrate<sup>3</sup> beim Sintern zurückzuführen. Bei einer schnellen Abkühlung wird der Dotierstoff sehr effektiv eingefroren, womit es wahrscheinlicher wird, dass die elektrisch aktive Dotierstoff-Konzentration tatsächlich durch die maximale Löslichkeit bei der Haltetemperatur beim Sintern bestimmt wird.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Heiz- und Kühlrate geringfügig abnimmt. Dies lässt sich möglicherweise mit den kürzeren Prozesszeiten bei hohen Heiz- und Kühlraten erklären, wodurch die Vergrößerung der Kristallite geringer ausfallen kann.

Durch den mit der Heiz- und Kühlrate steigenden Leistungsfaktor und die leicht abnehmende Wärmeleitfähigkeit, steigt die thermoelektrische Gütezahl mit steigender Heiz- und Kühlrate (siehe Tab. 5.2). In dieser Versuchsreihe ergibt die Erhöhung der Heiz- und Kühlrate von 100 K/min auf 400 K/min eine Steigerung von  $zT$  um 30 %. Die Erhöhung der Sintertemperatur von 1125 °C auf 1250 °C bei der Probe TGV070 erbrachte keine zusätzliche Steigerung der thermoelektrischen Gütezahl im Vergleich zur Probe TGV056. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Erhöhung des Leistungsfaktors durch eine gleichzeitige Steigerung der Wärmeleitfähigkeit kompensiert wird. Mit Verweis auf die Diskussion zur Variation der Sintertemperatur ist es eventuell möglich, dass das Kornwachstum bei Sintertemperaturen > 1125 °C so stark zunimmt, dass durchschnittliche Kristallitgrößen > 100 nm erreicht werden, welche die Wärmeleitfähigkeit schließlich signifikant zunehmen lassen. Zudem könnte

<sup>3</sup>Beim Abkühlen mit einer eingestellten Rate von 400 K/min wird der Strom mit Ende der Haltezeit bei der eingestellten Haltetemperatur einfach vollständig vom System heruntergeregt. Das heißt, dass die Probe auf natürliche Weise abkühlt, wobei dies bis 900 °C tatsächlich mit ca. 400 K/min geschieht. Danach kühlt die Probe mit einer geringeren Rate ab.



die sehr geringe Konzentration an Dotierstoff-Präzipitaten der Probe TGV070 eine hohe Wärmeleitfähigkeit begünstigen.

### Variationen zur Verbesserung der Probenhomogenität

Die Homogenität des nk-Si wurde bereits in Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Dabei wurde festgestellt, dass sich deutlich homogenere nk-Si-Proben herstellen lassen, wenn das Stromsintern mit einer doppelagigen Graphitfilz-Ummantlung der Matrize durchgeführt wird, kein gepulster Gleichstrom und keine elektrische Bornitrid-Isolierung verwendet wird. In diesem Abschnitt wird der Einfluss dieser drei Faktoren auf die thermoelektrischen Eigenschaften, welche in Abb. G.2 dargestellt sind, untersucht.

Wie zu erkennen ist, gibt es keinen signifikanten Unterschied in den Transporteigenschaften der Proben TGV054 und TGV103. Diese Proben wurden ohne bzw. mit einem gepulsten Strom gesintert, wobei die Pulsdauer 15 ms und die Pause zwischen den Pulsen 5 ms betrug. Insofern hat die Verwendung eines konstanten Gleichstroms keinen nachteiligen Effekt auf die thermoelektrische Gütezahl des nk-Si.

Hingegen ist der Leistungsfaktor des nk-Si:B höher, wenn die Si:B-NP mit einer elektrischen Isolierung aus Bornitrid gesintert werden. Dies lässt sich vermutlich mit einer höheren Stromstärke in der nk-Si:B-Probe beim Einsatz der Isolierung erklären. Eine höhere Stromstärke kann eine höhere Beweglichkeit sowie Ladungsträgerdichte im nk-Si:B erzeugen, wie bereits zuvor diskutiert wurde. Da sich die Wärmeleitfähigkeiten der Proben TGV041 (mit BN) und TGV043 (ohne BN) nicht unterscheiden, ist die thermoelektrische Gütezahl der Probe TGV041 (mit BN) höher. Bei 600 °C beträgt der  $zT$ -Wert der Probe TGV041 (mit BN) 0,14 und ist um 13 % höher als der  $zT$ -Wert der Probe TGV043 (ohne BN). Somit hat der Verzicht der Bornitrid-Isolierung einen nachteiligen Einfluss auf die thermoelektrische Gütezahl des nk-Si:B. Nichtsdestotrotz sollten die Sinterungen der nk-Si-Proben ohne eine Bornitrid-Isolierung durchgeführt werden, da es bei der Verwendung einer Bornitrid-Isolierung zu Inhomogenitäten im nk-Si kommen kann, wie bereits in Abschnitt 3.2.2 diskutiert wurde.

Die doppelagige Graphitfilz-Ummantlung der Matrize hat eine deutliche Reduktion der Wärmeleitfähigkeit des nk-Si:B zur Folge. So beträgt die Wärmeleitfähigkeit der Probe TGV147 (doppelagig) bei 30 °C nur ca. 2/3 der Wärmeleitfähigkeit der Probe TGV152 (einlagig). Wie die Wärmeleitfähigkeit, sinkt auch der Leistungsfaktor des nk-Si:B bei Verwendung der doppelagigen Ummantlung. Warum sich sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch der Leistungsfaktor in Folge der doppelagigen Ummantlung verringern, ist unklar. Offensichtlich hat die homogenere Mikrostruktur der Probe TGV147 (doppelagig) sowohl einen signifikanten Einfluss auf den elektronischen, als auch auf den phononischen Transport. Da die Verringerung des Leistungsfaktors

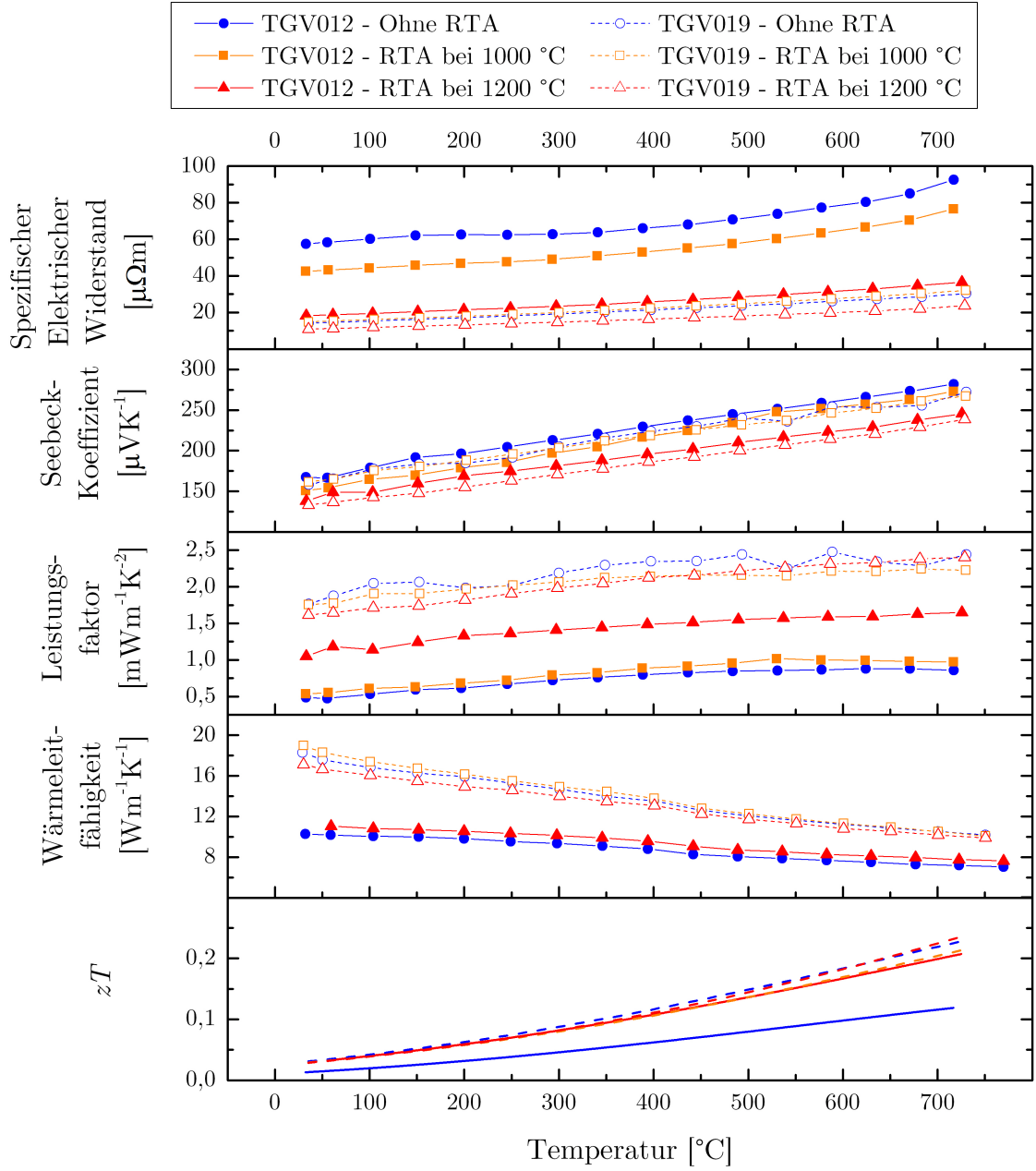
der Probe TGV147 (doppellagig) durch die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit überkompensiert wird, steigt die thermoelektrische Gütezahl. Insofern wirkt sich die Verwendung einer doppellagigen Graphitfilz-Ummantlung der Matrize vorteilhaft auf die thermoelektrische Gütezahl des nk-Si aus.

In Abb. G.3 stehen die thermoelektrischen Eigenschaften der nk-Si:B-Proben TGV019 und TGV140, welche mit den Si:B-NP der Charge HWR01 gesintert wurden, im Vergleich. Die Probe TGV019 wurde mit konstantem Gleichstrom, einlagiger Ummantlung und Bornitrid-Isolierung gesintert und weist die besten thermoelektrischen Transporteigenschaften aller nk-Si:B-Proben dieser Arbeit auf. Die Probe TGV140 ist mit den optimierten Parametern aus Tab. 3.1 gesintert worden. Aus dem Vergleich geht hervor, dass es möglich ist nk-Si:B-Proben mit hoher Homogenität zu sintern, welche ungefähr die gleiche thermoelektrische Gütezahl aufweisen, wie vergleichbare nicht homogene nk-Si:B-Proben. Jedoch bedarf es einer weiteren Optimierung der Sinterparameter, um auf die veränderten Bedingungen durch die doppellagige Graphitfilz-Ummantlung der Matrize und den Verzicht der Bornitrid-Isolierung einzugehen. Dabei sollten vor allem die Parameter Haltetemperatur, Haltezeit und Presskraft optimiert werden. Hierbei ist es vermutlich vorteilhaft die Haltetemperatur beim Sintern der Si:B-NP zwischen 1000–1200 °C einzustellen und ein nachträgliches Ausheizen der nk-Si:B-Proben mittels RTA bei 1250–1300 °C vorzunehmen. Die Heiz- und Kühlrate sollte beim Stromsintern weiterhin maximal gehalten werden.

### 5.2.3 Optimierung durch nachträgliches Ausheizen

Zur Steigerung des Leistungsfaktors ist es mittels RTA möglich ein Ausheizen der nk-Si-Proben nach dem Stromsintern vorzunehmen. Da das Ausheizen mittels RTA mit sehr hohen Heiz- und Kühlraten durchgeführt werden kann, ist es möglich die gesamte Prozesszeit sehr kurz zu halten. Daher kommt es kaum zur Vergrößerung der Körner im nk-Si, weswegen sich die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der RTA-Behandlung nur marginal ändert. Hingegen reichen einige Sekunden bis Minuten bei hohen Temperaturen aus, um segregierten Dotierstoff in das Silizium-Gitter einzubauen, sofern die Löslichkeit bei der jeweiligen Temperatur dies zulässt.

Um die Auswirkungen einer nachträglichen RTA-Behandlung des nk-Si:B zu untersuchen, wurden die Proben TGV012 und TGV019 sukzessive bei 1000 und 1200 °C für 20 s in Hochvakuum ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  mbar) ausgeheizt. Die Heizrate betrug jeweils 50 K/s. Zum Ausheizen wurde der RTA-Ofen *MILA 5000* der Firma *ULVAC Technologies, Inc.* verwendet. Nach jeder RTA-Behandlung sind die thermoelektrischen Transporteigenschaften, welche in Abb. 5.6 dargestellt sind, gemessen worden. Die Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten der Proben sind in Tab. 5.3 gezeigt.



**Abb. 5.6** Thermoelektrische Transporteigenschaften der Proben TGV012 und TGV019. Die Proben wurden nach dem Stromsintern mittels RTA ausgeheizt. Die Ausheiztemperaturen sind in der Legende angegeben.

**Tab. 5.3** Beweglichkeiten und Dichten der Ladungsträger der Proben TGV012 und TGV019 bei 600 °C. Die Messungen fanden vor bzw. nach den jeweiligen RTA-Behandlungen statt. Die Ladungsträgerdichten sind mit Gl. 4.3 berechnet worden. Die Beweglichkeiten der Löcher sind mit den berechneten Ladungsträgerdichten aus den gemessenen spezifischen elektrischen Widerständen berechnet worden.

Probe	Sinter- temperatur [°C]	Ladungsträgerdichte [ $10^{20}\text{cm}^{-3}$ ]			Beweglichkeit [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]		
		RTA-Behandlung			RTA-Behandlung		
		Ohne	1000 °C	1200 °C	Ohne	1000 °C	1200 °C
TGV012	975	3,7	3,3	4,4	1,0	2,9	4,4
TGV019	1125	4,1	4,4	4,3	5,7	5,0	7,2

Anhand der ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen lässt sich erkennen, dass eine RTA-Behandlung bei 1000 °C die Ladungsträgerkonzentration im ungünstigen Fall verringern kann. Dies ist vor allem dann möglich, wenn das nk-Si:B bei 1000 °C immer noch mit substitutionell eingebauten Dotierstoff übersättigt ist. Bei 1200 °C beträgt die Löslichkeit von Bor in Silizium bei 1200 °C ca. 1,28 % [142], was einer Ladungsträgerdichte von ca.  $6,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Da die Dotierstoffkonzentration der beiden Proben bei ca. 1,0% bzw.  $5,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  liegt, kommt es bei der RTA-Behandlung bei 1200 °C zur fast vollständigen Aktivierung des Dotierstoffs und einer Angleichung der Ladungsträgerkonzentrationen.

Bemerkenswert ist, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger (Löcher) durch die RTA-Behandlung bei 1200 °C deutlich steigt. Dies ist vermutlich maßgeblich auf eine Ausheilung von Kristallfehlern und die Verringerung von Dotierstoff-Präzipitaten zurückzuführen. Die Beweglichkeit der Löcher der Probe TGV019 (Sintertemperatur: 1125 °C) liegt dabei um ca. 60 % über der Beweglichkeit der Löcher der Probe TGV012 (Sintertemperatur: 975 °C), was vermutlich auf die um ca. 80 % höhere Kristallitgröße der Probe TGV019 zurückzuführen ist (vgl. Tab. 3.2). In Folge der Steigerung der Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten, sind die spezifischen Widerstände beider Proben gesunken, wobei der Effekt bei der Probe TGV012 (975 °C) am ausgeprägtesten ist.

Der Leistungsfaktor der Probe TGV019 (1125 °C) hat sich in Folge der RTA-Behandlungen kaum geändert, da die Verringerung der Beweglichkeit den temperaturunabhängigen Anteil des Seebeck-Koeffizient verringert hat. Hingegen konnte der Leistungsfaktor der Probe TGV019 (975 °C) durch die RTA-Behandlung bei 1200 °C um bis zu 90 % gesteigert werden. Wie zu erwarten, änderte sich die Wärmeleitfähigkeit beider Proben in Folge der RTA-Behandlungen kaum. Da sich der Leistungsfaktor der Probe TGV019 (1125 °C) ebenfalls kaum änderte, hatten die RTA-Behandlungen keine signifikanten Auswirkungen auf die thermoelektrischen Gütezahlen dieser Probe. Hingegen konnte die thermoelektrische Gütezahl der Probe TGV012 (975 °C)

durch die RTA-Behandlung bei 1200 °C soweit gesteigert werden, dass diese ungefähr so groß wie die der Probe TGV019 (1125 °C) ist.

### 5.2.4 Zusammenfassung der Optimierung des nanokristallinen Siliziums

Aus den vorangegangenen Diskussionen der thermoelektrischen Eigenschaften des nk-Si:B ist zu erkennen, dass eine Optimierung der thermoelektrischen Gütezahl eine beträchtliche Herausforderung darstellt. Auf Grundlage der durchgeführten Versuchsreihen können jedoch folgende Empfehlungen für eine Strategie zur zukünftigen Optimierung des nk-Si:B gegeben werden:

1. Die Heißwandreaktor-Synthese der Si:B-NP sollte so optimiert werden, dass sehr hoch dotierte, weich-agglomerierte Si:B-NP mit einer hohen spezifischen Oberfläche erzeugt werden. Dazu ist eine Synthese bei 250 mbar, 900 °C, 2,5 % Bor-Gehalt und einem H<sub>2</sub>/Ar Gasgemisch als Schleier- bzw. Trägergas empfehlenswert.
2. Das Stromsintern der Si-NP sollte so durchgeführt werden, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger im nk-Si bis zu dem Punkt gesteigert wird, ab dem die Wärmeleitfähigkeit des nk-Si in Folge der Vergrößerung beginnt zu steigen. Dazu ist es vermutlich vorteilhaft die Haltetemperatur beim Sintern der Si:B-NP zwischen 1000–1200 °C einzustellen. Die Heiz- und Kühlrate sollte beim Sintern maximal gehalten werden, so wie in Tab. 3.1 angegeben. Presskraft und Haltezeit müssen beim Stromsintern noch optimiert werden, wobei die optimale Haltezeit vermutlich  $\leq 5$  Min. beträgt. Um eine reproduzierbare Herstellung der TEG zu ermöglichen, sollte die Prozessführung zur Herstellung homogener nk-Si-Proben beibehalten werden. Das heißt, dass das Stromsintern mit einer doppelagigen Graphitfilz-Ummantlung der Matrice, ohne einen gepulsten Strom und ohne eine elektrische Isolierschicht aus Bornitrid durchgeführt werden sollte.
3. Da mit den unter Punkt 2. empfohlenen Einstellungen voraussichtlich nicht die optimale Konzentration an elektrisch aktiviertem Dotierstoff erreicht wird, ist eine RTA-Behandlung im Anschluss an das Stromsintern empfehlenswert. Dabei sollte das nk-Si:P bei 1200 °C ausgeheizt werden. Das Ausheizen des nk-Si:B sollte bei 1250–1300 °C durchgeführt werden<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>Die Maximaltemperatur des RTA-Ofen *MILA 5000* der Firma *ULVAC Technologies, Inc.* beträgt 1200 °C. Daher genügt dieser Ofen nicht zum Ausheizen des nk-Si:B.



# 6 Metallisierung von nanokristallinem Silizium

## 6.1 Grundlagen zur Metallisierung

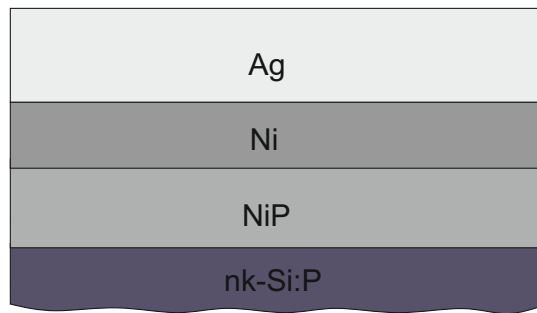
Die in Abschnitt 2.5 vorgestellten konventionellen TEG weisen pro Schenkelpaar 4 Metall-Halbleiter-Kontakte auf. Diese Metall-Halbleiter-Kontakte werden nicht nur von dem generierten elektrischen Strom durchflossen, sondern halten auch die Substrate des TEG mechanisch zusammen. Häufig - so wie auch in dieser Arbeit - werden DBC-Substrate zum Bau der TEG verwendet (DBC steht für „Direct bonded copper“ (dt. *direkt verbundenes Kupfer*), siehe Abschnitt 8.1.1). Eine Metallisierung der Schenkelpaare muss daher verschiedene spezielle Anforderungen erfüllen. Die Metallisierung des nk-Si muss für den Bau eines konventionellen TEG folgende Bedingungen erfüllen:

- Die Metallisierung muss mechanisch stabil sein und gut auf dem nk-Si haften.
- Der Kontakt muss sich Ohmsch verhalten und der elektrische Kontaktwiderstand sehr niedrig sein.
- Die Metallisierung muss als Diffusionsbarriere dienen, um das nk-Si vor einer Kontamination durch Eindiffusion von Fremdatomen, insbesondere Kupfer<sup>1</sup> aus den DBC-Substraten, zu schützen.
- Die Metallisierung muss mehrere Mikrometer dick sein, um das metallisierte nk-Si mit den DBC-Substraten gut verbinden zu können. Zudem muss die freie Oberfläche der Metallisierung ein gutes Fügeverhalten aufweisen.

Die Erfüllung dieser Anforderungen ist durch die Kombination verschiedener Metallschichten möglich. Das Aufbringen der Metalle kann dabei über unterschiedliche Technologien erfolgen. Die in der Halbleiterbranche typischen Depositionsverfahren lassen sich generell in chemische und physikalische Gasphasenabscheidungstechniken unterteilen [144]. Darüber hinaus werden noch nasschemische und elektrochemische Depositionsverfahren, wie die chemische Vernicklung oder die galvanische Metallabscheidung, in der Halbleitertechnologie angewandt.

---

<sup>1</sup>Kupfer ist bekannt für seine starke Diffusion und der Erzeugung von tiefen Störstellen in Silizium. Dies kann zu einer Verringerung des Leistungsfaktors führen.



**Abb. 6.1** Schematischer Aufbau der Metallisierung eines nk-Si:P-Schenkel.

Die zum Bau der TEG entwickelte Metallisierung besteht aus drei Schichten. Zur direkten Kontaktierung des nk-Si wird eine chemisch abgeschiedene Nickellegierung (NiB bei nk-Si:B bzw. NiP bei nk-Si:P) eingesetzt. Darüber wird eine galvanisch abgeschiedene Nickelschicht und eine galvanisch abgeschiedene Silberschicht aufgebracht. In Abb. 6.1 ist der komplette Schichtaufbau der Metallisierung eines nk-Si:P-Schenkel schematisch dargestellt.

Die chemisch abgeschiedene Nickellegierung erzeugt einen haftfesten, Ohmschen Kontakt mit niedrigem Kontaktwiderstand und dient als Diffusionsbarriere. Die galvanisch abgeschiedene Nickelschicht erhöht die Haftfestigkeit der Metallisierung und dient als zusätzliche Diffusionsbarriere. Da zum Fügen der TEG mit den DBC-Substraten eine Sinterpaste auf der Basis von Silber eingesetzt wird (siehe Abschnitt 8.1.2), besteht die oberste Schicht der Metallisierung auch aus Silber, um ein gutes Fügeverhalten zu gewährleisten. Die Silberschicht wird galvanisch abgeschieden und schützt die darunter liegenden Schichten zudem vor Korrosion. Die zur Metallisierung des nk-Si verwendeten nasschemischen und elektrochemischen Verfahren werden in Abschnitt 6.3 bzw. 6.5 ausführlich beschrieben.

### 6.1.1 Vorversuche zur Metallisierung des nk-Si

Im Folgenden werden die physikalischen Gasphasenabscheidungstechniken thermisches Verdampfen und Kathodenzerstäubung, welche für die Vorversuche zur Metallisierung eingesetzt worden sind, kurz vorgestellt.

#### Grundlagen der physikalischen Gasphasenabscheidungstechniken

Wie bei allen physikalischen Gasphasenabscheidungstechniken wird beim thermischen Verdampfen und der Kathodenzerstäubung (besser bekannt als „Sputtern“) das aufzubringende Metall aus der Gasphase abgeschieden. Die in die Gasphase gebrachten Metallatome kondensieren beim Kontakt mit dem zu beschichtenden Substrat und bilden auf diesem eine Metallschicht aus. Grundlegend für diese Form der



Metallabscheidung ist ein sehr geringer Gasdruck (Feinvakuum bis Ultrahochvakuum) in der Beschichtungs- bzw. Vakuumkammer.

Beim thermischen Verdampfen wird das Metall durch Erhitzen in einer Vakuumkammer in die Gasphase gebracht. Dazu wird das zu verdampfende Metall in einen Behälter aus hochschmelzendem Metall wie Wolfram oder Molybdän gegeben. Dieser Behälter wird durch einen elektrischen Strom geheizt, bis das darin befindliche Metall verdampft. Gegenüber dem Behälter befindet sich das zu beschichtende Substrat, welches die freigesetzten Metallatome aufgrund des geringen Gasdrucks in der Vakuumkammer und der damit einhergehenden großen mittleren freien Weglänge ballistisch erreichen können.

Beim Sputtern werden die Metallatome durch den Beschuss von stark beschleunigten Ionen freigesetzt. Hierzu wird Edelgas in eine Vakuumkammer eingeleitet, welches über eine Gasentladung in einem starken elektrischen Feld ionisiert wird. Die so generierten Ionen werden entweder über ein elektrisches Gleich- oder Wechselstromfeld beschleunigt und auf eine Metallscheibe geschossen. Dabei werden Metallatome aus der Scheibe herausgeschlagen. Diese Metallatome können sich dann auf dem gegenüberliegenden Substrat abscheiden. Der Abstand des Substrats von der Metallscheibe sollte dabei nicht größer als die mittlere freie Weglänge der Metallatome sein.

### **Vorversuche zur Metallisierung des nk-Si mit verschiedenen Metallen und Technologien**

Zur direkten Kontaktierung von Silizium werden in der Halbleiterbranche verschiedene Metalle und ihre jeweiligen Silizide verwendet. Dazu dienen unter anderem Titan, Aluminium, Kobalt, Nickel, Molybdän, Wolfram und Platin [144]. Je nach Anwendung entscheiden verschiedene Faktoren wie der Preis, die Haftfestigkeit, die jeweilige Barrierenhöhe etc. über die Wahl der am bestgeeignetsten Metalle. Da der in dieser Arbeit zu entwickelnde TEG ökologisch unbedenklich, ökonomisch günstig und bei sehr hohen Temperaturen stabil sein soll, wurde die Auswahl der Metalle beschränkt auf: Nickel, Wolfram, Titan und Silber. Mit diesen Metallen wurden unterschiedliche Versuche zur Metallisierung des nk-Si mit folgenden Technologien durchgeführt:

- In situ Metallisierung beim Stromsintern mit Wolfram oder Nickel
- Metallisierung mittels thermischer Verdampfung von Titan
- Metallisierung mittels Sputtern von Titan
- Galvanische und chemische Metallabscheidung mit Nickel
- Galvanische Metallabscheidung mit Silber

Die in situ Metallisierung beim Stromsintern der Si-NP durch Hinzugabe von Wolfram- oder Nickelpartikel hat zu keinem positiven Ergebnis geführt. Auf diese Weise war es nicht möglich monolithische Sinterlinge herzustellen. Eventuell sind die thermomechanischen Belastungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium, Wolfram und Nickel (2,6 bzw. 4,5 bzw. 13,4 in Einheiten von  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei 300 K [85, 145]) bei den hohen Temperaturen beim Sintern zu groß. Zudem könnte das beim Sintern präsente native Oxid der Si-NP eine chemische Verbindung der Metalle mit dem Silizium verhindern.

Mittels thermischen Verdampfens wurde versucht das nk-Si mit Titan zu beschichten. Dazu wurden die Bedampfungsanlagen *EVAP* von *MBraun* und *Auto 306 Turbo* von *Edwards* verwendet. Das Verdampfen von Titan hat mit diesen Anlagen nur ungenügend funktioniert. Da mit dieser Technologie üblicherweise ohnehin nur sehr dünne Schichten ( $<1 \mu\text{m}$ ) abgeschieden werden, wurde die Metallabscheidung mittels Verdampfung nicht weiter untersucht.

Das Sputtern von Titan wurde mit einer individuellen Sputter-Cluster-Anlage der Firma *Aurion Anlagentechnik GmbH* durchgeführt. Ein großer Vorteil beim Sputtern besteht in der Möglichkeit die Oberfläche des nk-Si vor der Metallisierung mittels Sputterätzen von der nativen Oxidschicht zu befreien. Da dies in situ geschieht erfolgt die anschließende Metallisierung auf einer reinen Probenoberfläche. Die Versuche zur Metallisierung des nk-Si mit Titan mittels Sputtern verliefen erfolgreich. Da das Sputtern jedoch ein unökonomischer und zeitaufwendiger Prozess ist, wurde auch dieses Verfahren zur Metallisierung des nk-Si nicht mehr weitergeführt.

Zur Metallisierung des nanokristallinen Siliziums haben sich nach den oben genannten Versuchen die chemische und galvanische Metallabscheidung als am bestgeeigneten herausgestellt. Dabei erwiesen sich die Metalle Nickel und Silber als sehr gut geeignet, um die oben genannten Bedingungen an eine erfolgreiche Metallisierung des nk-Si zu erfüllen. Zudem sind die chemische und galvanische Metallabscheidung dieser Metalle Stand der Technik, gut skalierbar und relativ kostengünstig. Im Folgenden werden die Vorbehandlung für die chemische Vernicklung, die chemische Vernicklung des nk-Si, die Silizidierung von vernickeltem nk-Si und die galvanische Metallabscheidung von Nickel und Silber ausführlich beschrieben. Ein kompaktes Rezept zur Metallisierung des nk-Si mittels dieser Methoden befindet sich in Anhang H.

## 6.2 Vorbehandlung der Proben für die chemische Vernicklung

Eine gründliche Vorbehandlung und ein sauberes Arbeiten sind beim chemischen Vernickeln und der Galvanotechnik zwingend notwendige Voraussetzungen für eine

erfolgreiche Metallabscheidung. Unter Umständen ist zudem darauf zu achten, dass die zu beschichtenden Proben zwischen den nasschemischen Prozessschritten nicht trocken werden. Diese Vorgehensweise wird auch als „nass-in-nass“ Prozessierung bezeichnet. Das nk-Si sollte prinzipiell nass-in-nass prozessiert werden, um optimale Resultate zu erzielen.

Eine gründliche Reinigung der Probenoberfläche stellt sicher, dass diese frei sind von Ölen, Fetten, Fremdatomen, Oxiden et cetera. Dazu können je nach Werkstoff eine Vielzahl an Chemikalien und mehrere Reinigungsschritte, wie z. B. Entfetten, Dekapieren, Beizen etc. notwendig sein. Neben der Reinheit ist die Rauheit der Probenoberfläche und deren katalytische Wirkung entscheidend für die Wahl der geeigneten Vorbehandlungsschritte. Sogenannte eigenkatalytische Werkstoffe wie Nickel, Iridium, Osmium, Palladium und Platin lassen sich nach dem Reinigen direkt außenstromlos Vernickeln [146]. Die fremdkatalytischen Werkstoffe lassen sich in drei Klassen unterteilen [146]:

- Metallische Werkstoffe welche unedler sind als Nickel (Aluminium, Eisen etc.). Beim Eintauchen in das Bad scheiden sich auf diesen Werkstoffen Nickelkeime aufgrund von Ladungsaustauschreaktionen ab. An diesen Keimen startet dann die autokatalytische Vernicklung.
- Metallische Werkstoffe welche edler sind als Nickel (Gold, Silber, Kupfer). Bei diesen kann die anfängliche Abscheidung von Nickelkeimen durch einen kurzen kathodischen Stromstoß erzwungen werden. Außerdem lassen sich diese Werkstoffe galvanisch vorvernickeln.
- Nichtmetallische Werkstoffe, welche vor dem Eintauchen in das Nickelbad in einem speziellen Prozessschritt aktiviert werden müssen. Dazu können z. B. Palladiumkeime aus einer Palladiumlösung auf das Substrat abgeschieden werden.

Es ist möglich Silizium mit Palladium zu aktivieren [147–150], jedoch ist eine katalytische Aktivierung des nk-Si:B bzw. nk-Si:P nicht erforderlich. Die Vernicklung des nk-Si startet vermutlich über eine Ladungsaustauschreaktion aufgrund der hohen Dotierstoffkonzentration und dem damit verbundenen metallischen Charakter der nk-Si-Proben automatisch.

Die Rauheit der Werkstoffoberfläche hat einen direkten Einfluss auf die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Metallschicht. So kann die Haftfestigkeit bei der elektrochemischen Metallabscheidung erhöht werden, in dem das Werkstück vor dem Metallisieren in konzentrierter Säure gebeizt wird. Damit wird die Probenoberfläche angeätzt, wodurch die effektive Oberfläche erhöht wird und es zum „Verzahnen“ (engl. *interfingering*) der Metallschicht mit dem Werkstück kommen kann [151].

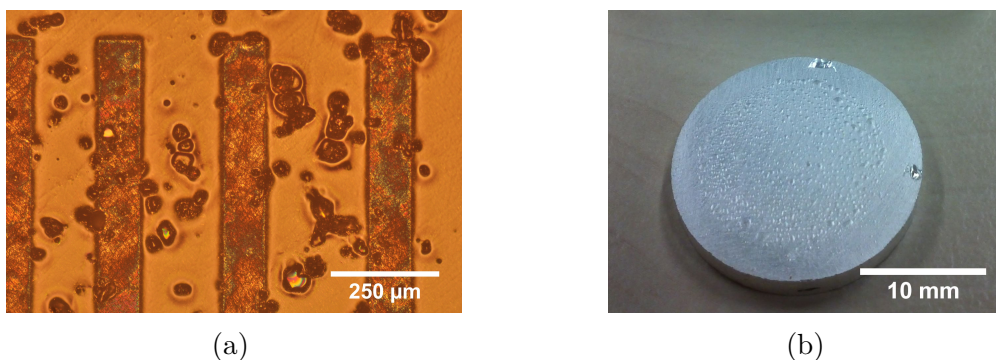
Im Folgenden werden die erfolgreich entwickelten Vorbehandlungsschritte für die chemische Vernicklung des nk-Si angegeben. Mit diesen lassen sich bei korrekter

Anwendung der chemischen Vernicklung reproduzierbar, geschlossene und haftfeste Nickellegierungen auf dem nk-Si abscheiden.

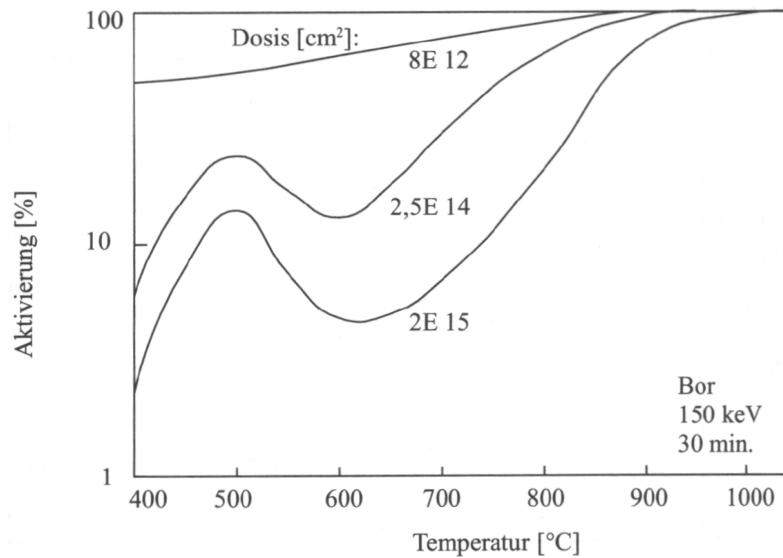
### 6.2.1 Austreiben des Wasserstoffs

Sowohl die zum Sintern verwendeten Si-NP als auch die stromgesinterten nk-Si-Proben enthalten Wasserstoff. Dies wurde mit dem Wasserstoffdetektor *Hydrogen Leak Detector H2000 Plus* der Firma *adixen* qualitativ nachgewiesen. Vermutlich liegt der Ursprung des Wasserstoffs in dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Syntheseprozess und ist zum Großteil an den nicht abgesättigten Bindungsstellen (engl. *dangling bonds*) im Silizium gebunden. Darauf weisen insbesondere Untersuchungen der Si-NP mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie hin [77, 79]. In der Studie von Stegner *et al.* [79], in welcher die Wasserstoffterminierung nicht abgesättigter Bindungsstellen in Si-NP nachgewiesen wurde, wurde eine von der Dotierstoffkonzentration und Wasserstoffterminierung abhängige Dichte der nicht abgesättigten Bindungsstellen (engl. *dangling bond density*) von ca.  $10^{17}$ – $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> gemessen. Dies zeigt, dass die Si-NP eine signifikante Menge an Wasserstoff enthalten können.

Dass auch das nk-Si Wasserstoff enthält, wurde durch mehrfache empirische Beobachtungen beim experimentellen Arbeiten mit den nk-Si-Proben festgestellt. Beobachtet wurden in Flüssigkeit ausgasende Proben (Blasenbildung), in Vakuum ausgasende Proben („schwebende“ Proben), Schädigungen von Fotolack durch austreibenden Wasserstoff (siehe Abb. 6.2(a)) und Blasenbildung beim Metallisieren (siehe Abb. 6.2(b)). Für eine erfolgreiche Metallisierung oder Fotolithografie ist es daher notwendig, den Wasserstoff bei der Vorbehandlung aus den nk-Si-Proben auszutreiben.



**Abb. 6.2** (a) Lichtmikroskopieaufnahme von geschädigtem Fotolack. Die Schädigung ist in Folge von Wasserstoffdesorption beim Ausheizen einer belackten nk-Si-Probe aufgetreten. (b) Fotografie von Blasen in der Metallschicht einer nk-Si-Probe. Die erkennbare Ringstruktur ist vermutlich auf die in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Probeninhomogenitäten zurückzuführen.

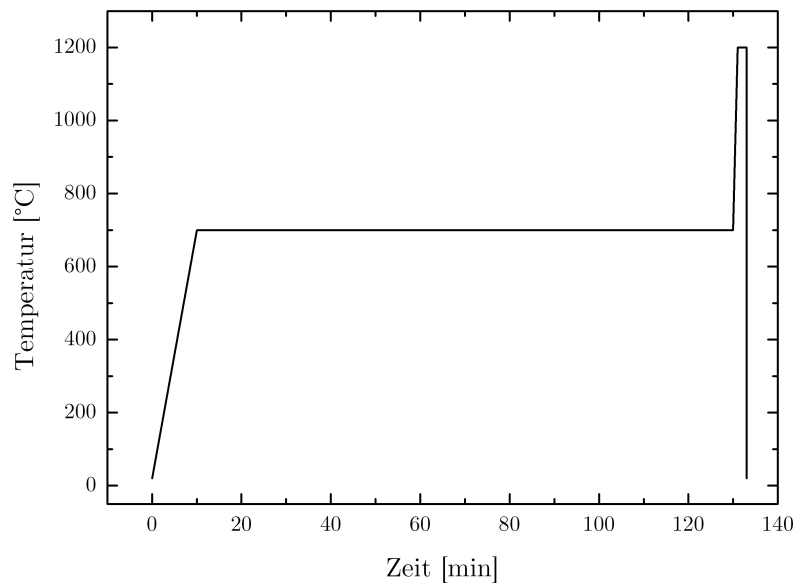


**Abb. 6.3** Temperaturabhängigkeit der Dotierstoffaktivierung für Silizium, welches über Ionenimplantation mit Bor dotiert wurde (aus Ref. [144]).

Die Wasserstoffdesorption von Silizium-Dihydrid ( $\text{SiH}_2$ ) findet zwischen 360–430 °C und die Desorption von Silizium-Monohydrid ( $\text{SiH}$ ) zwischen 440–530 °C statt [152]. Dies stimmt auch mit Wasserstoff-Desorptionsmessungen an Si-NP überein [79]. Um den Wasserstoff aus den nk-Si-Proben auszutreiben, werden diese nach dem Entfernen der Graphitreste vom Stromsintern (siehe Abschnitt 3.2.1) für 2 Std. ausgeheizt. Das Ausheizen erfolgt bei 700 °C, um nicht nur über der  $\text{SiH}$ -Desorptionstemperatur zu liegen, sondern auch, um über der Temperatur von 600 °C beim Silizidieren der vernickelten Proben zu liegen (siehe Abschnitt 6.4). Damit soll verhindert werden, dass beim Silizidieren eventuell erneut Wasserstoff ausgetrieben wird. In diesem Fall kann es ansonsten dazu kommen, dass die vernickelten Siliziumproben durch den sich aufbauenden Druck gesprengt werden.

Nach Vining [117] ist die Präzipitationsrate von Phosphor in Siliziumgermanium im Bereich von 330–630 °C am höchsten. Dies gilt vermutlich ähnlich für dotiertes Silizium. Für Silizium, welches über Ionenimplantation mit Bor dotiert wurde, ist zumindest im Temperaturbereich von 600–700 °C ein Minimum in der Dotierstoffaktivierung zu sehen [144] (siehe Abb. 6.3). Wie in Abschnitt 5.1.2 gezeigt wird, kommt es im nk-Si:B ab 600 °C auch zur Ausscheidung von Bor. Daher werden die Proben direkt im Anschluss an die Wasserstoffdesorption zusätzlich für 2 Min. bei 1200 °C ausgeheizt, um etwaige, durch das Ausheizen bei 700 °C entstandene Dotierstoffpräzipitate wieder in die Siliziummatrix zu lösen und elektrisch zu aktivieren. Der genaue Temperaturverlauf des Ausheizprozesses, welcher mit dem RTA-Ofen *MILA 5000* der Firma *ULVAC Technologies, Inc.* durchgeführt wird, ist in Abb. 6.4 dargestellt.

Mit dem Wasserstoffdetektor wurde beim Erhitzen der nk-Si-Proben auf einer Heiz-



**Abb. 6.4** Temperaturprofil zum Ausheizen des nk-Si im RTA-Ofen *MILA 5000*. Das Ausheizen findet im Hochvakuum statt.

platte qualitativ nachgewiesen, dass nach dem Ausheizen bei 700 °C kaum noch Wasserstoff aus den Proben dringt. Eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffgehalts der nk-Si-Proben vor und nach dem Ausheizen wurde nicht durchgeführt. Solch eine Untersuchung könnte zu einer zukünftigen Prozessoptimierung führen.

### 6.2.2 Mechanische Probenpräparation

Nachdem der Wasserstoff aus den Siliziumproben ausgetrieben wurde, müssen die Proben auf eine einheitliche Höhe gebracht werden. Dies ist für den Bau des TEG erforderlich, da sämtliche thermoelektrisch aktiven Elemente bei einem konventionellen TEG-Design von zwei planparallelen Keramik-Substraten eingefasst werden. Als Zielhöhe wurde eine Höhe von  $2,70 \pm 0,05$  mm festgelegt, welche eine gute Handhabung der Proben ermöglicht. Um die Proben einheitlich auf diese Höhe zu bringen, werden diese mit dem *AccuStop* Probenhalter der *Struers GmbH* und der Schleifmaschine *TegraPol-21* der *Struers GmbH* abgeschliffen. Die Verwendung des *AccuStop* ermöglicht einen kontrollierten Materialabtrag mit einer Genauigkeit von  $\pm 20 \mu\text{m}$ . Bei beidseitigem Abschleifen mit dem *AccuStop* lassen sich die Proben planparallel auf Höhe bringen. Zum Abschleifen sollte grobes Schleifpapier (bspw. 180er Körnung) verwendet werden. Um den *AccuStop* mit den stromgesinterten Siliziumproben verwenden zu können, wurde ein spezieller Einsatz bzw. Probenhalter gefertigt. Die technische Zeichnung zu diesem Halter befindet sich in Anhang I.



Nachdem die Proben mit Hilfe des *AccuStop* planparallel auf eine Höhe von  $2,70 \pm 0,05$  mm gebracht worden sind, haben diese trotz der Verwendung von grobem Schleifpapier eine glatte Oberfläche. Da eine raue Oberfläche jedoch die Haftfestigkeit der chemisch abgeschiedenen Nickellegierung erhöht, ist es vorteilhaft die Probenoberfläche nachträglich aufzurauen. Dazu wird die Probenoberfläche auf beiden Seiten von Hand mit 220er Schleifpapier 3 mal abgeschliffen. Die auf diese Weise erzielte mittlere Rauheit der Probenoberfläche wurde mit dem Profilometer *XP-200* der Firma *Ambios Technology* an 4 nk-Si Proben gemessen. Die gemessenen Rauheitswerte lagen zwischen  $0,5\text{--}1,0\text{ }\mu\text{m}$ .

### 6.2.3 Nasschemische Vorbehandlung

Die nasschemische Vorbehandlung der Siliziumproben erfolgt nach der mechanischen Probenpräparation und dient der Reinigung, dem mikroskopischen Aufrauen und der Bereitstellung einer oxidfreien Siliziumoberfläche. Dazu werden die nk-Si-Proben in einer wässrigen Kaliumhydroxid- (KOH) Lösung gebeizt, in einer Salzsäurelösung dekapiert<sup>2</sup> bzw. neutralisiert und in heißer Hexafluorkieselsäure vom nativen Oxid befreit. Beizen dienen in der Galvanotechnik dazu, oxidfreie und entfettete Werkstoffoberflächen bereitzustellen. Dies ist bei alkalischen Beizen durch einen hohen Abtrag des Grundwerkstoffs und die Verseifung von Ölen und Fetten möglich [153]. Insofern kann eine Beize auch als Ätze für den Grundwerkstoff dienen und bei anisotropen Ätzraten eine erhöhte Oberflächenrauheit erzeugen. Bekanntermaßen wird Silizium durch stark alkalische KOH-Lösungen anisotrop geätzt. So werden die {100}- und {110}-Ebenen geätzt, wohingegen die {111}-Ebene einen Ätzstop darstellt. Daher dient die KOH-Beize sowohl zur Entfettung als auch zum mikroskopischen Aufrauen der Siliziumoberfläche. Da Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) jedoch kaum durch die KOH-Beize geätzt wird, ist es erforderlich das Oberflächenoxid nach dem Beizen gesondert zu entfernen. Dazu werden die Siliziumproben in heiße ( $T > 80^\circ\text{C}$ ) Hexafluorkieselsäure gegeben. Diese zersetzt sich bei der Erhitzung zu Fluorwasserstoff (HF) und Siliciumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ). Der Fluorwasserstoff dient dabei als Ätze für die Oberflächenoxide. Prinzipiell kann auch direkt HF als Ätze verwendet werden. Zwischen dem Beizen und dem Oxid-Ätzen werden die Proben in Salzsäure (10 Vol.-%) dekapiert bzw. neutralisiert. Zwischen allen Prozessschritten der chemischen Vorbehandlung sind die Proben stets unter vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) zu spülen. Die genaue Prozedur der nasschemischen Vorbehandlung ist im Folgenden aufgelistet.

---

<sup>2</sup>Der Begriff „Dekapieren“ bezieht sich auf die „Enthauptung“ (französisch *décapiter*) und meint sinnbildlich die Entfernung der obersten Schicht.

### Prozedur der nasschemischen Vorbehandlung

1. Beizen in wässriger KOH-Lösung (10 Gew.-%) im Ultraschallbad bei 40 °C. nk-Si:B-Proben werden für 10 Min. gebeizt, nk-Si:P-Proben für 1 Min.
2. Spülen unter VE-Wasser.
3. Dekapieren bzw. Neutralisieren durch kurzes Eintauchen in Salzsäure (10 Vol.-%).
4. Spülen unter VE-Wasser.
5. Entfernen des Oberflächenoxids in heißer ( $T > 80\text{ °C}$ ) Hexafluorkieselsäure (31 Gew.-%). Die Dauer der Behandlung beträgt 20 Min. Alternativ kann das Oberflächenoxid auch mit Flusssäure entfernt werden.
6. Spülen unter VE-Wasser.

## 6.3 Chemische Vernicklung

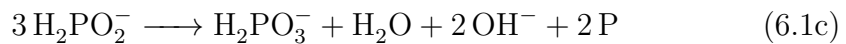
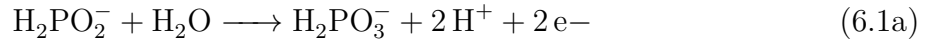
Die ersten metallischen Nickelabscheidungen aus einer wässrigen Lösung wurden 1911 von P. Breteau hergestellt [154]. Die dabei verwendeten Badansätze waren jedoch nicht stabil und zerfielen spontan [155]. Brenner und Riddell gelang es 1946 eine Badkomposition zu entwickeln, welche stabil ist und eine Nickelabscheidung ausschließlich auf dem zu vernickelnden Werkstück ermöglicht [156]. Brenner und Riddell prägten auch die englische Namensgebung „electroless plating“, was die stromlose Metallabscheidung im Unterschied zur galvanischen Metallisierung betont [155].

### 6.3.1 Grundlagen zur chemischen Vernicklung

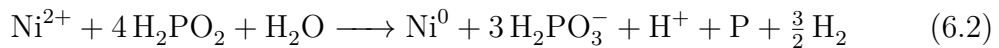
Die chemische Abscheidung von Nickel aus einer wässrigen Lösung erfolgt außenstromlos über eine Redoxreaktion bei der sowohl die Reduktion (Elektronenaufnahme) von Nickelionen als auch die Oxidation (Elektronenabgabe) des Reduktionsmittels stattfinden. Dabei können die Nickelionen durch verschiedene Nickelsalze, wie z. B. Nickelchlorid ( $\text{NiCl}_2$ ), Nickelacetat ( $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) oder Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4$ ) bereitgestellt werden. Üblicherweise wird Nickelsulfat als Quelle des Nickelkation verwendet [155]. Als Reduktionsmittel kommen folgende Verbindungen zum Einsatz [155]: Natriumhypophosphit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ), Dimethylaminoboran (DMAB,  $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ ) und Hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Das am häufigsten verwendete Reduktionsmittel ist Natriumhypophosphit [146].



Bei der Vernicklung schlagen sich die über die Redoxreaktion an dem katalytisch wirksamen Substrat frei gewordenen Nickelatome zusammen mit einem Teil des Reduktionsmittels auf dem Substrat nieder. Bei der Verwendung von Natriumhypophosphit entsteht dadurch eine Nickel-Phosphor-Legierung (NiP), bei der Verwendung von DMAB eine Nickel-Bor-Legierung (NiB). Die Abscheidung von Nickel-Phosphor-Legierungen unter Verwendung von Natriumhypophosphit lässt sich in Näherung wie folgt darstellen [146]:

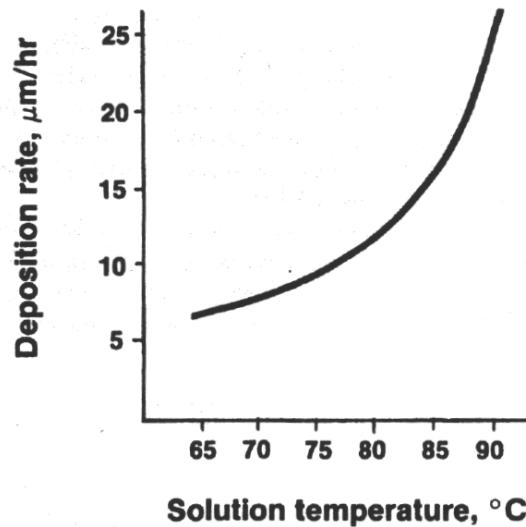


Tatsächlich sind die bei der chemischen Vernicklung ablaufenden Reaktionen jedoch komplexer, als dass Sie durch einfache stöchiometrische Gleichungen beschrieben werden können [155]. So wird z. B. in den Gleichungen 6.1 nicht der Freisetzung von Wasserstoffgas ( $\text{H}_2$ ) Rechnung getragen. Allerdings bedingt die Reduktion von Nickel beim chemischen Vernickeln immer die Freisetzung von Wasserstoff [155]. Eine stöchiometrische Gleichung, welche sowohl die Freisetzung von Wasserstoff, als auch die Bereitstellung von elementarem Nickel und Phosphor berücksichtigt, kann wie folgt angegeben werden [155, 157]:



Doch auch diese Gleichung und weitere Erklärungsmodelle und stöchiometrische Gleichungen stellen keinen universellen Mechanismus zur chemischen Metallabscheidung dar [155]. Dass bei der chemischen Vernicklung stets Wasserstoff freigesetzt wird, ist von großer Bedeutung, da dieser in das zu vernickelnde Werkstück eindringen kann und z. B. bei Stahl zur Wasserstoffversprödung führen kann. Eventuell reicht sich auch das nk-Si beim Vernickeln mit Wasserstoff an, was Auswirkungen beim Silizidieren haben kann (siehe Abschnitt 6.4).

Neben dem Reduktionsmittel und Nickelsalz werden noch Komplexbildner und Stabilisatoren als Badzusatzstoffe verwendet. Als Komplexbildner kommen neben Pyrophosphat und Ammoniak organische Säuren oder ihre Salze zum Einsatz [155]. Die Komplexbildner dienen als Puffer um den pH-Wert zu stabilisieren, hemmen die Präzipitation der Nickelsalze und reduzieren die Menge an freien Nickelionen [155]. Stabilisatoren, wie z. B. Elemente der Chalkogenide und Schwermetallionen, können bei der richtigen Dosierung ein spontanes Zerfallen der Nickelbäder verhindern [155]. Darüber hinaus ist die Temperatur des Bades einer der einflussreichsten Faktoren auf die Reaktionskinetik. Sie ist ein Maß für die zugeführte Energie, welche die katalytischen Reaktionen antreiben. So ist die Depositionsrates stark abhängig von der Temperatur. Dies ist in Abb. 6.5 verdeutlicht. Die meisten Bäder werden bei



**Abb. 6.5** Abhängigkeit der Abscheidungsrate der chemischen Vernicklung von der Temperatur (aus Ref. [155]).

Temperaturen zwischen 80–100 °C betrieben [146]. Damit können in relativ kurzer Zeit Nickellegierungen von mehreren Mikrometern Dicke abgeschieden werden. Da die Reaktionsprozesse autokatalytisch ablaufen, können Schichtdicken bis hin zu einigen Millimetern erzielt werden.

### 6.3.2 Die chemische Vernicklung von nanokristallinem Silizium

Über die chemische Vernicklung von Silizium wurde erstmals von Sullivan und Eigler 1957 berichtet [158]. Bereits damals war es möglich, mit chemisch abgeschiedenen Nickellegierungen Ohmsche Kontakte zu Silizium herzustellen. Darüber hinaus wurde die chemische Vernicklung von Silizium auch zur Realisierung von Schottky-Kontakten eingesetzt [159, 160]. Ausschlaggebend für die Art des Kontakts sind dabei nicht nur die Art und Höhe der Dotierung des Siliziums sowie die Bestandteile der Nickellegierung, sondern auch der mögliche Einsatz einer Temperaturbehandlung nach dem chemischen Vernickeln (siehe Abschnitt 6.4).

Prinzipiell kann es bei einer nachträglichen Temperaturbehandlung bei genügend hohen Temperaturen zur Diffusion von Phosphor aus der NiP-Schicht in das Silizium kommen. Ist das Silizium *p*-dotiert kann es dadurch zur Ladungsträgerkompensation an der Grenzfläche kommen, wobei sich ein Schottky-Kontakt ausbilden kann. Bei gering *n*-dotiertem Silizium wird die Dotierstoffkonzentration an der Grenzfläche bei der Eindiffusion von Phosphor aus der NiP-Schicht erhöht, wobei sich ein Ohmscher Kontakt ausbilden kann. Ist das *n*-Silizium bereits sehr hoch dotiert, sodass sich der elektrische Kontakt zur NiP-Schicht ohmsch verhält, kann der eindiffundierende Phosphor nicht mehr signifikant zur Senkung des elektrischen Kontaktwiderstands

beitragen. Ist die Löslichkeitsgrenze von Phosphor im Silizium erreicht, kann zusätzlich eindiffundierender Phosphor segregieren. Umgekehrt gelten dies Betrachtungen ebenso für eine abgeschiedene NiB-Schicht.

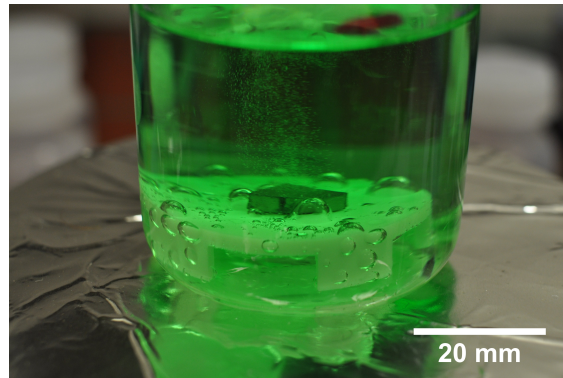
1970 veröffentlichte Feldstein ein spezielles Rezept zur chemischen Vernicklung von Silizium, welches je nach Badansatz entweder Natriumhypophosphit oder DMAB als Reduktionsmittel vorsieht [161]. Bei der Verwendung von Natriumhypophosphit lässt sich dadurch eine NiP-Legierung auf Silizium abscheiden. Bei der Verwendung von DMAB wird eine NiB-Schicht abgeschieden. Damit ist es möglich, je nach Badansatz, sowohl auf Si:P als auch auf Si:B Ohmsche Kontakte herzustellen. Dies wurde unter Verwendung von Feldsteins Rezeptur erfolgreich an porösem Silizium durchgeführt [162, 163]. Dabei konnten auch gleichrichtende Schottky-Kontakte hergestellt werden und es zeigte sich, dass chemisch abgeschiedene Nickellegierungen sehr gut in die Poren des porösen Siliziums eindringen. So wird eine optimale Beschichtung der Oberfläche des porösen Siliziums gewährleistet und eine haftfeste Nickelschicht abgeschieden. Dies ist auch für die Vernicklung von nk-Si von besonderer Bedeutung, da die Oberfläche des nk-Si ebenfalls porös ist.

Wegen dieser vorteilhaften Eigenschaften wurde die chemische Vernicklung des nk-Si nach der Methode von Feldstein durchgeführt. In Tab. 6.1 sind die Zusammensetzungen der Nickelbäder gezeigt. Lösung A stellt die Nickelionen über das Nickelsulfat-Hexahydrat ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) bereit und enthält die Komplexbildner Natriumpyrophosphat-Decahydrat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Lösung B enthält das Reduktionsmittel. Soll eine NiP-Schicht abgeschieden werden, so ist Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel zu verwenden. Bei der Verwendung von DMAB wird eine NiB-Legierung abgeschieden. Die Lösungen A und B werden im Verhältnis 1:1 gemischt.

Die Bäder werden in einem pH-Bereich von 9,8–10,5 betrieben und können durch Zugabe von Ammoniak auf den gewünschten pH-Bereich eingestellt werden. Die Betriebstemperatur der Bäder liegt bei 25 °C. Dies stellt im Vergleich zu den üblichen Betriebstemperaturen beim chemischen Vernickeln von 80–100 °C eine besonders

**Tab. 6.1** Chemische Zusammensetzung der Nickelbäder nach Ref. [161].

Lösung A	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	50 g/l
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	100 g/l
	$\text{NH}_4\text{OH}$ (58 Vol.-%)	45 ml/l
Lösung B	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 g/l
	oder $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	3 g/l



**Abb. 6.6** Fotografie der chemischen Vernicklung einer nk-Si:B-Probe. Anhand der Blasen lässt sich die Freisetzung von Wasserstoff beim chemischen Vernickeln deutlich erkennen.

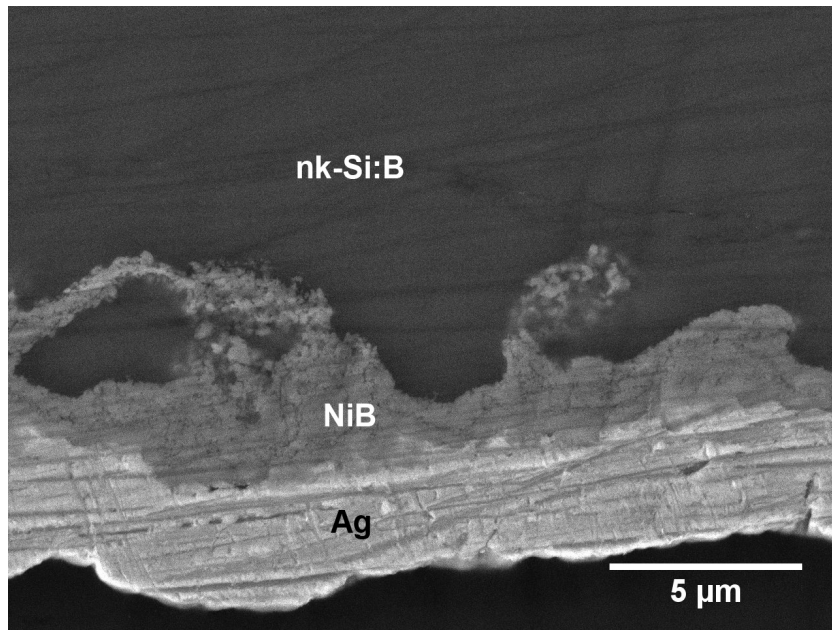
ökonomische Prozessführung dar. Die Abscheidungsrate wird von Feldstein mit ca. 40 nm/min angegeben.

Die nk-Si:B-Proben werden für 30 Min. vernickelt, silizidiert und wieder für 30 Min. chemisch vernickelt. Die nk-Si:P-Proben werden einmal für 60 Min. vernickelt und nicht silizidiert (siehe Abschnitt 6.4.1). Bei optimalen Bedingungen wird in 60 Min. eine Schichtdicke von ca. 2,4  $\mu\text{m}$  abgeschieden. In Abb. 6.6 ist die Vernicklung einer nk-Si:B-Probe zu sehen. Die Probe befindet sich auf einem Podest aus Teflon unter dem ein Rührfisch für ständige Durchmischung sorgt. Deutlich ist die Wasserstofffreisetzung anhand der vielen Blasen zu erkennen.

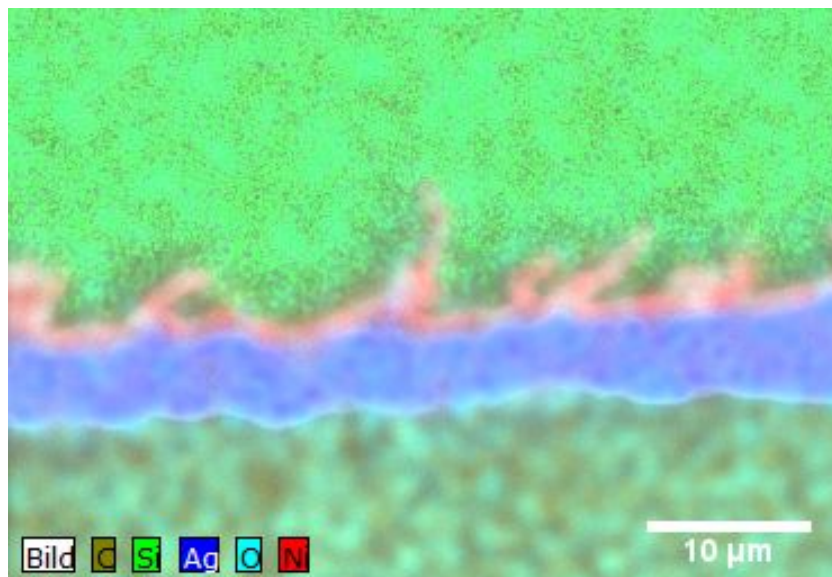
Der Legierungsanteil der abgeschiedenen Nickelschichten beträgt nach Feldstein weniger als 3 % Phosphor bei der Verwendung von Natriumhypophosphit und weniger als 0,5 % Bor bei der Verwendung von DMAB als Reduktionsmittel. Damit haben die Nickelschichten einen geringen Legierungsanteil und sind infolgedessen besonders hart und verschleißfest [146]. Dabei hat der Legierungsanteil bei NiP einen stärkeren Einfluss auf die Härte als bei NiB [155]. NiB-Schichten sind generell sehr hart [155].

In Abb. 6.7 ist eine REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine metallisierte nk-Si:B-Probe dargestellt. Die Probe wurde 30 Min. lang vernickelt und anschließend ohne Silizidierung direkt galvanisch versilbert. Die galvanische Versilberung wurde für 10 Min. durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die abgeschiedene NiB-Legierung tief in die oberflächlichen Poren des nk-Si eindringt und die Oberfläche einebnet. So wird durch eine Verzahnung der Nickelschicht mit dem nk-Si ein haftfester Kontakt hergestellt und durch die Einebnung ein guter Untergrund für die anschließende elektrochemische Metallabscheidung bereitgestellt. Dies ist ebenfalls in der in Abb. 6.8 dargestellten, lokal aufgelösten Elementverteilung eines Querschnitts durch eine metallisierte nk-Si:B-Probe zu erkennen. Die Elementverteilung wurde mittels EDX bestimmt. Die Elemente lassen sich über die Farbkodierung identifizieren. Beide Abbildungen zeigen, dass die abgeschiedene

Nickelschicht aufgrund der Einebnung nicht gleichmäßig dick ist. Die Dicke der Schicht beträgt ungefähr 1–2  $\mu\text{m}$ , was bei einer Vernicklungszeit von 30 Min. in Einklang mit der von Feldstein angegebenen Depositionsrates ist. Die Haftfestigkeit und der elektrische Kontaktwiderstand der Nickelschicht werden in Abschnitt 6.6 und Kapitel 7 diskutiert.



**Abb. 6.7** REM-Aufnahme eines Querschnitts durch eine metallisierte nk-Si:B-Probe.



**Abb. 6.8** Lokal aufgelöste Elementverteilung eines Querschnitts durch eine metallisierte nk-Si:B-Probe. Die Elementverteilung wurde mittels EDX bestimmt.



## 6.4 Silizidierung von vernickeltem Silizium

In der Halbleitertechnik werden häufig Metallsilizide zur Kontaktierung von Silizium eingesetzt. Zu den prominentesten Vertretern gehören Titandisilizid ( $\text{TiSi}_2$ ), Nickelsilizid ( $\text{NiSi}$ ), Wolframdisilizid ( $\text{WSi}_2$ ) und Platinsilizid ( $\text{PtSi}$ ). Diese Silizide haben den Vorteil, dass sie einen sehr niedrigen elektrischen Widerstand, eine hohe eutektische Temperatur, gute Hafteigenschaften und eine hohe Stabilität besitzen [42]. Zudem sind Metallsilizide oxidationsbeständig, weswegen ihr Einsatz für Hochtemperaturanwendungen erforscht wurde [164]. Weiterhin weisen viele Silizide eine geringe Barrierenhöhe zu Silizium auf [30], wodurch die Herstellung von Kontakten mit einem niedrigen elektrischen Kontaktwiderstand begünstigt wird.

Üblicherweise werden Silizide in der Halbleitertechnik durch eine Temperaturbehandlung von mit Metall beschichtendem Silizium hergestellt. Untersuchungen an Dinickelsilizid ( $\text{Ni}_2\text{Si}$ ) haben gezeigt, dass das Nickelsilizidwachstum dabei durch Korngrenzendiffusion stattfindet, was analog auch für die meisten andere Silizide gilt [164]. Der hohe Korngrenzanteil der Metall-Silizide ermöglicht über Korngrenzendiffusion eine sehr hohe Diffusivität der Dotierstoffe des Siliziums. Es wurden Diffusivitäten von Bor und Arsen in Siliziden gemessen, welche 7–8 mal höher als in Silizium sind [165]. Dadurch kann es bei der Temperaturbehandlung zu einer Umordnung des Dotierstoffs nahe der Grenzfläche Silizid/Silizium kommen [164]. So kann der Dotierstoff in das Silizid eindiffundieren und sowohl im Silizid, als auch an der Grenzfläche Silizid/Silizium und der Silizidoberfläche segregieren.

Die Umordnung des Dotierstoffs nahe der Grenzfläche Silizid/Silizium hat direkten Einfluss auf die Breite der Potentialbarriere (siehe Gl. 2.39) und somit auf den elektrischen Kontaktwiderstand. So kann es durch die Umordnung zu einer Verarmung des Dotierstoffs nahe der Grenzfläche kommen [166] und somit zu einer Erhöhung des Kontaktwiderstands. Jedoch kann es über die Segregation an der Grenzfläche auch zu einer lokal stark erhöhten Dotierstoffkonzentration kommen [167], was für die Realisierung Ohmscher Kontakte vorteilhaft ist.

Prinzipiell gibt es deutliche Unterschiede in der Umordnung des Dotierstoffs zwischen den verschiedenen Metall-Siliziden und der Art der Dotierstoffe [168]. Relevant für die Herstellung der Kontakte zum nk-Si ist das Verhalten von Phosphor und Bor an der Grenzfläche Silizium/Nickelsilizid. In Ref. [169] wurde die Dotierstoffumordnung von Bor in verschiedenen Stadien des Nickelsilizidwachstum untersucht. Dabei zeigte sich, dass Bor sowohl an der Grenzfläche  $\text{NiSi/Si}$  als auch an der Oberfläche des  $\text{NiSi}$  segregiert. In Ref. [167] wurde untersucht, ob eine Nickelsilizidierung eine Redistribution von Phosphor zu Folge hat. Dies wurde indirekt durch die Messung einer geringeren effektiven Barrierenhöhe bestätigt. Die Ergebnisse dieser Studien zeigen somit, dass eine Silizidierung von mit Nickel metallisierten  $\text{Si:B}$  bzw.  $\text{Si:P}$  die Herstellung Ohmscher Kontakte mit einem niedrigen elektrischen Kontaktwiderstand begünstigen kann.

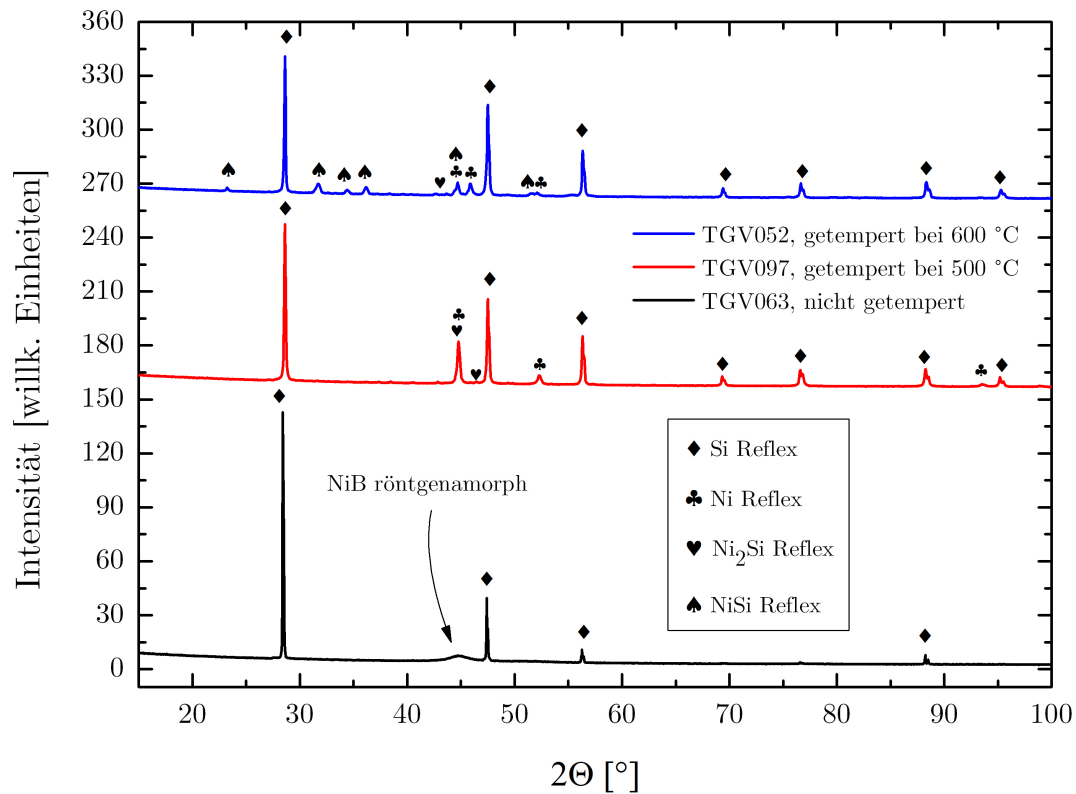
Prinzipiell ist bei der Silizidierung des vernickelten nk-Si zu berücksichtigen, dass die chemisch abgeschiedenen Nickellegierungen Phosphor ( $< 3\%$ ) bzw. Bor ( $< 0,5\%$ ) enthalten. Dadurch kann es neben der Dotierstoffumordnung durch Diffusion von Phosphor aus der NiP- bzw. Bor aus der NiB-Schicht in das nk-Si:P bzw. nk-Si:B zusätzlich zu einer Dotierstoffanreicherung an der Grenzfläche NiSi/Si kommen. Dies erleichtert die Herstellung von Ohmschen Kontakten mit einem sehr niedrigen elektrischen Kontaktwiderstand zusätzlich. Allerdings ist bei der sehr hohen Dotierstoffkonzentration des nk-Si ohnehin zu erwarten, dass der dominante Ladungstransport durch bzw. über die Potentialbarriere sowohl für silizidiertes, als auch für nicht silizidiertes nk-Si, durch Feldemission geschieht (vgl. Abschnitt 2.4.2). Der Einfluss einer Silizidierung von mit NiB metallisierten nk-Si:B auf den elektrischen Kontaktwiderstand wird in Abschnitt 7.4.4 untersucht.

### 6.4.1 Erzeugung von Nickelsilizid auf nanokristallinem Silizium

Das Nickelsilizidwachstum ist temperatur- und zeitabhängig. In der Fachliteratur finden sich unterschiedliche Angaben zum Temperaturbereich und Ablauf des Wachstums der Nickelsilizide  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , NiSi und  $\text{NiSi}_2$  [30, 170–172]. Nach Ref. [170] beginnt sich die nickelreiche Phase  $\text{Ni}_2\text{Si}$  im Temperaturbereich von 300–430 °C durch Diffusion zu bilden. Diese geht dann sequentiell in die NiSi-Phase über. Nach Ref. [172] entsteht reines NiSi im Temperaturbereich von 550–760 °C. In Ref. [30] ist angegeben, dass sich  $\text{Ni}_2\text{Si}$  bei 200 °C, NiSi bei 400 °C und  $\text{NiSi}_2$  bei 800 °C bildet. Prinzipiell lässt sich daraus ableiten, dass das Nickelsilizidwachstum mit zunehmender Temperatur mit der nickelreichen Phase beginnt und dann über die NiSi-Phase in die siliziumreiche Phase übergeht.

Aufgrund der hohen Stabilität von NiSi bis 760 °C [172], wurden Versuche zur Erzeugung von NiSi durchgeführt. Dazu wurden die nk-Si:B-Proben TGV052, TGV063 und TGV097 chemisch vernickelt und die Proben TGV052 und TGV097 anschließend in dem Ofen *MILA-5000* der Firma *ULVAC-RIKO, Inc.* bei 600 °C bzw. 500 °C für 1 Std. getempert. Nach der Temperung wurden die metallisierten Oberflächen der 3 Proben mit dem Röntgendiffraktometer *X'Pert Pro* der Firma *PANalytical* gemessen. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 6.9 zu sehen.

Die 3 Diffraktogramme wurden mit der Analysesoftware *MAUD* [86] und den im Anhang J angegebenen kristallographischen Datensätzen ausgewertet. Eine quantitative Analyse der 3 Diffraktogramme ist in Tab. 6.2 zu sehen, wobei die angegebenen Prozentzahlen zum Stoffmengenanteil der verschiedenen Phasen nicht als absolut anzusehen sind. Vielmehr sollen die angegebenen Stoffmengenanteile eine unterstützende qualitative Aussage über die Zusammensetzung der Schicht ermöglichen. So lässt sich aus den Diffraktogrammen und der Auswertung ablesen, dass sich bei einer Temperatur von 600 °C eindeutig NiSi bildet und dies die dominante Silizidphase ist. Dass sich bei 600 °C NiSi ausbildet, deckt sich mit dem in Ref. [172] angegebenen Temperaturbereich zur Erzeugung von NiSi.



**Abb. 6.9** XRD-Diffraktogramme von drei vernickelten nk-Si:B-Proben. Die Probe TGV063 wurde nach der chemischen Vernicklung nicht getempert und direkt gemessen. Die Proben TGV097 und TGV052 wurden nach der chemischen Vernicklung bei 500 °C bzw. 600 °C getempert, bevor sie gemessen wurden.

Aus der Referenzmessung der nicht getemperten Probe TGV063 ist zu erkennen, dass die chemisch abgeschiedene Nickelschicht teilweise röntgenamorph ist. Dies ist charakteristisch für chemisch abgeschiedene Nickellegierungen, wobei der Legierungsanteil Einfluss auf die Kristallinität der Schicht hat [155]. So sind Nickelschichten mit einem geringen Legierungsanteil, wie die in Abschnitt 6.3.2 beschriebenen, mikrokristallin und weisen laut Ref. [155] eine durchschnittliche Korngröße von 2–6 nm auf. Nickelschichten mit einem Legierungsanteil > 7 % werden als amorph betrachtet [155]. Das Diffraktogramm der bei 500 °C getemperten Probe TGV097 zeigt deutliche Reflexe von kristallinem Nickel. Diese Reflexe sind auf eine Zunahme der Kristallinität aufgrund der Wärmebehandlung zurückzuführen. So finden durch die Wärmebehandlung Kristallisationsvorgänge statt, welche üblicherweise bei 300 °C beginnen [146]. Chemisch abgeschiedene NiP-Schichten werden häufig einer Wärmebehandlung unterzogen um die Sprödigkeit herabzusetzen und eine wesentliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Üblicherweise werden die Schichten dazu für 1 Std. bei 400 °C getempert [146].

Um ein erneutes Ausgasen der nk-Si-Proben (vgl. Abschnitt 6.2.1) beim Silizidieren zu vermeiden, wurden die Proben, welche für den Bau der TEG verwendet



**Tab. 6.2** Quantitative Analyse der XRD-Diffraktogramme der Proben TGV052, TGV097 und TGV063. Die angegebene Prozentzahlen zum Stoffmengenanteil der Diffraktogramme sollen eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung der Schicht ermöglichen.

Probe	Si [%]	Ni [%]	Ni <sub>2</sub> Si [%]	NiSi [%]
TGV052 (getempert bei 600 °C)	84	1	1	13
TGV097 (getempert bei 500 °C)	92	3	3	1
TGV063 (nicht getempert)	83	12	k. A.	k. A.

wurden, nicht in Vakuum sondern bei Stickstoffdurchfluss getempert. Die Heiz- und Kühlrate betrug dabei ca. 10 °C/min und wurde so niedrig gewählt, damit die Proben keinen zu starken thermomechanischen Verspannungen ausgesetzt sind. Trotz dieser Maßnahmen kam es immer wieder zur Zerstörung von vernickelten nk-Si:P-Proben. Daher wurde die Silizidierung schließlich nur für vernickelte nk-Si:B-Proben durchgeführt. Die tatsächliche Ursache für die Zerstörung der vernickelten nk-Si:P-Proben durch die Temperung wurde nicht abschließend untersucht. Vermutlich gibt es einen signifikanten Unterschied der Si-NP aus dem Heißwandreaktor (Si:B) und dem Plasmareaktor (Si:P). Dabei könnte der Sauer- und Wasserstoffgehalt sowie die Morphologie der Partikel (Agglomerationsgrad, Kristallitgröße) und die daraus resultierende Mikrostruktur der gesinterten Proben von entscheidender Bedeutung sein. Die Klärung dieses Unterschieds stellt eine zukünftige Möglichkeit zur Prozessoptimierung dar.

## 6.5 Galvanische Metallisierung

Der Begriff der Galvanotechnik (umgangssprachlich „Galvanik“) geht zurück auf den italienischen Arzt und Naturwissenschaftler Luigi Galvani, der 1780 zufällig entdeckte, dass sich die Muskeln des Froschschenkels unter Einwirkung statischer Elektrizität zusammenziehen [173]. Dies stellte die erste dokumentierte galvanische Zelle dar. Heute ist die Galvanotechnik eine Schlüsseltechnologie zur metallischen Beschichtung von Oberflächen. Im Gegensatz zur chemischen Metallabscheidung werden die zur Reduktion notwendigen Elektronen bei der galvanischen Metallabscheidung nicht durch ein Reduktionsmittel, sondern durch eine äußere Spannungsquelle zur Verfügung gestellt [174]. Elektrochemische und galvanische Metallabscheidung sind daher äquivalente Begriffe.

### 6.5.1 Grundlagen der Galvanotechnik

Grundlage der elektrochemischen Metallabscheidung ist die Elektrolyse. Unter der Elektrolyse werden Prozesse verstanden, bei denen ein Gleichstrom in einem Elektrolyten eine chemische Redoxreaktion einleitet und unterhält [175]. Anhand der in Abb. 6.10 dargestellten Elektrolysezelle<sup>3</sup> soll der Prozess der elektrochemischen Metallabscheidung beispielhaft erläutert werden. Die dargestellte Elektrolysezelle besteht aus dem zu beschichtenden Werkstück, welche als Kathode fungiert, und zwei löslichen<sup>4</sup> Anoden. In dem hier gewählten Beispiel besteht der Elektrolyt aus verdünnter Salzsäure und darin gelöstem Nickel(II)-Chlorid ( $\text{NiCl}_2$ ). Die Anode besteht aus elementarem Nickel. In dieser Zelle laufen folgende elektrolytische Prozesse ab (nach Ref. [175]):

**Vorgänge im Elektrolyten:** Die Nickel(II)-Chlorid-Lösung dissoziiert in positiv geladene Nickelionen ( $\text{Ni}^{2+}$ ) und negativ geladene Chloridionen ( $\text{Cl}^-$ ). Aufgrund des elektrischen Feldes zwischen Anode und Kathode wandern die positiv geladenen Kationen ( $\text{Ni}^{2+}$ ) zur negativen Elektrode, der Kathode, und die negativ geladenen Anionen ( $\text{Cl}^-$ ) zur positiv geladenen Elektrode, der Anode.

**Vorgänge an der Kathode:** An der Kathode findet die Reduktion von Nickelionen unter Aufnahme zweier Elektronen statt. Infolgedessen scheidet sich das Nickel auf der Kathode ab.

**Vorgänge an der löslichen Anode:** Das metallische Nickel geht in Form von Nickelionen in Lösung, d. h. es oxidiert. Dabei bewegen sich die frei gewordenen Elektronen im metallischen Leiter zur Kathode. Die gebildeten Nickelionen treten mit den in den Anodenraum zugewanderten Chloridionen ins Gleichgewicht.

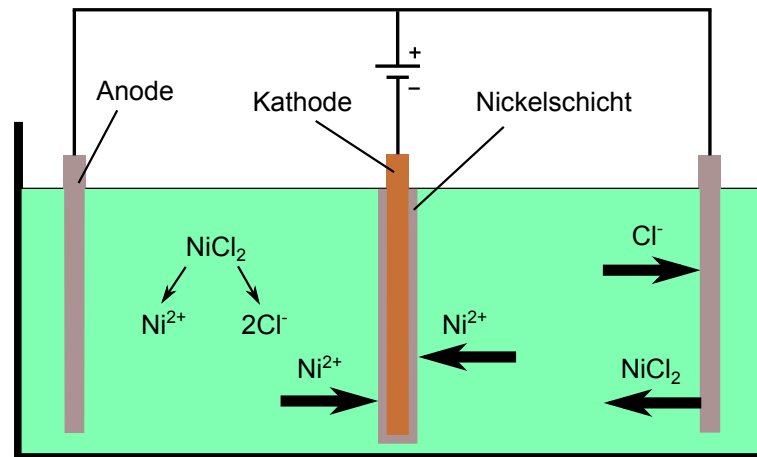
Durch die extern angelegte Spannung verlagert sich der Gleichgewichtszustand der Redoxreaktion, womit es zu einer verstärkten anodischen Metallauflösung und einer erhöhten kathodischen Metallabscheidung kommt. Bei einer passend gewählten Stromstärke, wächst auf diese Weise eine gleichförmige Metallschicht an der Kathode. Voraussetzung hierfür ist ein gleichmäßiger und kontinuierlicher Transport von Kationen zur Kathode. Dieser Transport kann hauptsächlich über drei Mechanismen erfolgen: Migration, Konvektion und Diffusion [174].

Die Migration bezeichnet den durch das elektrische Feld hervorgerufene Transport der Ionen. Aufgrund der geringen Beweglichkeit der Ionen in dem Elektrolyten und einer damit einhergehenden geringen Geschwindigkeit von typischerweise wenigen  $\mu\text{m/s}$ , ist der Anteil am Transport durch Migration vergleichsweise gering. Die Konvektion wird durch thermische Gradienten und Dichteunterschiede im Elektrolyten hervorgerufen und kann z. B. zusätzlich durch Rühren oder einer Bewegung der Kathode verstärkt

---

<sup>3</sup>Sowohl die Elektrolysezelle als auch die galvanische Zelle sind elektrochemische Zellen. In einer galvanischen Zelle findet die Redoxreaktion jedoch freiwillig unter Spannungsgeneration ab.

<sup>4</sup>Eine Elektrolysezelle kann auch mit einer unlöslichen Platinelektrode betrieben werden.



**Abb. 6.10** Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle mit Nickel(II)-Chlorid-Lösung und löslicher Nickelanode.

werden. Durch die Entladung der Kationen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt kommt es zu einer Verarmung an Kationen nahe der Kathode. Der somit entstehende Konzentrationsunterschied an Kationen wird durch Diffusion aus dem Elektrolyten ausgeglichen. Dieser Diffusionsprozess findet innerhalb der sogenannten Nernstschen Diffusionsschicht statt, welche je nach Konvektionsstärke üblicherweise zwischen 0,001–0,200 mm beträgt [174].

Bei der Metallabscheidung ist die Form des zu galvanisierenden Werkstücks von besonderer Bedeutung, da es durch Diskontinuitäten in der Kontur des Werkstücks zu stark inhomogenen Verteilungen des elektrischen Feldes kommen kann. Dies kann eine ungleichförmige Beschichtung des Werkstücks zur Folge haben. Daher ist es von Vorteil, wenn die zu galvanisierende Ware keine spitzen Ecken oder Zacken aufweist.

Ein grundlegendes Verständnis der galvanischen Metallabscheidung ist durch die oben gegebene Darstellung der Elektrolyse möglich, jedoch sind die tatsächlichen Vorgänge bei der elektrochemischen Metallabscheidung vielfach komplexer und die theoretischen Beschreibungen dazu nicht ganz einfach [175]. Weiterführende Beschreibungen der Galvanotechnik finden sich in den Referenzen: [174–177].

### 6.5.2 Galvanische Vernicklung

Sofern das chemisch vernickelte nk-Si nicht silizidiert wird, erfolgt die galvanische Vernicklung der Proben unverzüglich nach der chemischen Vernicklung. Dieser galvanische Zwischenschritt dient der Verbesserung der Haftfestigkeit. Nach Ref. [151]

**Tab. 6.3** Chemische Zusammensetzung des Elektrolyten für die galvanische Vernicklung nach Wood [151].

$\text{NiCl}_2$	240 g/l
HCl (37 Vol.-%)	125 ml/l

ist „Wood’s Nickel Strike“<sup>5</sup> [178] dafür besonders gut geeignet. Die Zusammensetzung des Elektrolyten nach Wood ist in Tab. 6.3 gegeben.

Wood’s Nickel wird üblicherweise auf Stahl oder Nickellegierungen als eine dünne, gut haftende Zwischenschicht abgeschieden, auf welcher anschließend andere Beschichtungen aufgebracht werden können. Optimale Haftung wird dabei erzielt, wenn die eingestellte Stromdichte  $108 \text{ A/m}^2$  oder mehr entspricht [151].

Zur galvanischen Metallabscheidung wird das in Abb. 6.11 gezeigte Kleingalvanisiergerät *Typ Comfort II* der Firma *Jentner* verwendet. Für die Vernicklung werden Anoden aus elementarem Nickel verwendet. Die Vernicklung läuft bei Raumtemperatur, mit Warenbewegung und einer eingestellten Spannung von ca. 2,5 V ab. Dies resultiert in einem Galvanisierstrom von ca. 3 A und entspricht, je nach Anzahl (1–12) der kathodisch eingehängten nk-Si-Proben, einer Stromdichte<sup>6</sup> von  $300\text{--}4000 \text{ A/m}^2$ . Die galvanische Vernicklung wird für 2 Min. durchgeführt.



**Abb. 6.11** Kleingalvanisiergerät *Typ Comfort II* der Firma *Jentner*. Links ist die Bedienungskonsole mit Spannungs- und Temperaturregelung zu sehen. Im Arbeitsraum befindet sich eine Wanne mit Silberelektrolyt und Silberanoden (links) sowie eine Wanne mit VE-Wasser (rechts). Zwischen den Wannen hängt das Warengestell, auf welchem die zu beschichtende Ware eingehangen wird.

<sup>5</sup>Die Bezeichnung „Strike“ (dt. *Stoß*) meint eine kurze Behandlung mit hoher Stromdichte.

<sup>6</sup>Die Stromdichte berechnet sich aus der Oberfläche der zu vernickelnden nk-Si-Proben (ca.  $800 \text{ mm}^2$  pro Probe) und der Galvanisierstromstärke.

Es ist wichtig, dass die galvanische Vernicklung nicht länger als 2 Min. durchgeführt wird. Ansonsten kann es zur Abscheidung zu dicker Schichten kommen, welche ihre Haftfestigkeit verlieren und sich vom nk-Si lösen. Dass zu dicke galvanische Nickelschichten an Haftfestigkeit verlieren können wird auch in Ref. [151] für die Beschichtung von Glas angegeben. Als kritisch werden dabei Schichtdicken größer als 12,5 µm angegeben. Aus dem gleichen Grund darf auch die im Folgenden behandelte galvanische Versilberung nicht länger als 10 Min. durchgeführt werden.

### 6.5.3 Galvanische Versilberung

Die galvanische Versilberung schließt sich direkt an die galvanische Vernicklung an und erzeugt die oberste Schicht der Metallisierung des nk-Si. Die Silberschicht stellt eine optimale Grundlage zur Fügung des metallisierten nk-Si mit der Silber-sinterpaste der Firma *Heraeus GmbH* dar (siehe Abschnitt 8.1.2). Da Silber sehr oxidationsbeständig ist schützt sie darüber hinaus die darunterliegenden Schichten vor Korrosion.

Der Elektrolyt für die Silbergalvanik ist alkalisch und cyanidhaltig. Er setzt sich zusammen aus einem Silbersalz, dem Kaliumdicyanoargentat ( $\text{KAg}(\text{CN})_2$ ), Kaliumcyanid ( $\text{KCN}$ ) und Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Die genaue chemische Zusammensetzung ist in Tab. 6.4 angegeben und ist der in Ref. [179] angegebenen üblichen Zusammensetzung für cyanidhaltige Silberelektrolyte sehr ähnlich.

Das Silbersalz dient als Quelle des Silbers. Da es in Wasser jedoch nur schlecht löslich ist, wird dem Elektrolyten zusätzlich Kaliumcyanid zugegeben. Durch das so zusätzlich eingebrachte „freie Cyanid“ kann sich das Silbersalz lösen und dissoziieren. Als „freies Cyanid“ wird dabei diejenige Menge an Cyanid bezeichnet, die über die zur Bildung von Kaliumdicyanoargentat erforderliche Menge zusätzlich im Elektrolyten vorhanden ist [175]. Das Kaliumcarbonat erhöht die Stabilität des Elektrolyten [174].

Zur galvanischen Versilberung wird, wie bei der galvanischen Vernicklung, das Kleingalvanisiergerät *Typ Comfort II* (siehe Abb. 6.11) eingesetzt. Die vernickelten nk-Si Proben werden bei Raumtemperatur, mit Warenbewegung und einer voreingestellten Spannung von 0,8 V versilbert. Dabei fließt ein Galvanisierstrom von ca. 0,5 A.

**Tab. 6.4** Chemische Zusammensetzung des Elektrolyten für die galvanische Versilberung.

$\text{KAg}(\text{CN})_2$	40 g/l
$\text{KCN}$	130 g/l
$\text{K}_2\text{CO}_3$	30 g/l

Je nach Anzahl (1–12) der kathodisch eingehängten nk-Si-Proben entspricht dies einer mittleren Stromdichte von ca. 50–700 A/m<sup>2</sup>. Die Versilberung wird für 10 Min. durchgeführt.

Beim Versilbern ist es besonders wichtig, dass die Spannung von 0,8 Volt voreingestellt ist und auch die Warenbewegung schon beim Eintauchen der vernickelten nk-Si Proben eingeschaltet ist. Diese Maßnahmen dienen dazu, einen Silberniederschlag auf den vernickelten Proben durch eine Ladungsaustauschreaktion zu vermeiden. Dies ist möglich, da Silber edler als Nickel ist. Im Falle, dass es doch zu einem Silberniederschlag durch eine Ladungsaustauschreaktion kommt, haftet die anschließend elektrolytisch abgeschiedene Schicht nicht mehr ausreichend. Es kann folglich zu Blasenbildung und einem Abplatzen der Schicht kommen [175].

Durch ein Vorversilbern (engl. *silver strike*) lässt sich dieses Problem effektiv beheben. Dazu wird ein Elektrolyt mit niedrigem Silbersalzgehalt und hoher Cyanidkonzentration verwendet. Eine mögliche Zusammensetzung des Elektrolyten zum Vorversilbern lässt sich in Ref. [179] finden. Da sich die vernickelten nk-Si-Proben jedoch sehr gut ohne Vorversilberung versilbern lassen, ist eine Vorversilberung nicht notwendig. Sollte es zukünftig jedoch zu Problemen bei der Haftfestigkeit der Silberschicht kommen, stellt eine Vorversilberung eventuell die Lösung dar.

### 6.6 Haftfestigkeit der Metallisierung

Die Haftfestigkeit einer Metallisierung auf dem Substrat ist von entscheidender Bedeutung und hängt von vielen Faktoren ab. Dabei hat die Reinheit der Oberfläche einen enormen Einfluss auf die Haftfestigkeit. Insofern ist eine gründliche und effektive Vorbehandlung der zu beschichtenden Werkstücke unabdingbar (siehe Abschnitt 6.2). Hierbei ist eine gründliche Entfettung und Desoxidation der Oberfläche zwingend notwendig. Weiterhin bedarf es einer korrekt durchgeführten Metallisierung (Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte, Temperatur etc.) sowie eventuell zusätzlichen Zwischenschritten bzw. metallischen Schichten (siehe Abschnitt 6.5.2) um eine ausreichende Haftfestigkeit der Metallisierung zu gewährleisten.

Jedoch ist eine unzureichende Haftung nicht immer auf eine mangelnde Vorbereitung oder eine nicht korrekt durchgeführte Metallisierung zurückzuführen. Eine schlechte Haftung kann auch durch signifikant unterschiedliche chemische, physikalische, thermische oder mechanische Eigenschaften des Grund- und Schichtwerkstoffs entstehen. Dadurch kann es bei mechanischer oder thermischer Beanspruchung zum Ablösen der Beschichtung kommen [174].

Im Allgemeinen erhöht eine hohe Mikrorauheit der zu beschichtenden Oberfläche die Haftung zur Schicht. Dies lässt sich auf die atomaren Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Schicht zurückführen. Eine hohe Mikrorauheit stellt eine größere

Oberfläche zur Verfügung, womit eine größere Kontaktfläche zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung realisiert werden kann. Dadurch kann es zu mehr atomaren Bindungen zwischen dem Werkstoffpaar kommen [174].

Die Haftung der Schicht kann prinzipiell auf metallische, heteropolare oder Van-Der-Waalsche Bindungskräfte zurückgeführt werden. Jedoch ist der Mechanismus der Haftung noch nicht völlig geklärt [174]. Die Metall/Metall-Haftung wird maßgeblich durch Interdiffusion der Atomarten beider Metalle ausgebildet. Dabei ist die Leerstellenkonzentration der Metalle von entscheidender Bedeutung. Eine hohe Leerstellendichte ermöglicht einen ausgeprägten Atomaustausch, wobei chemisch oder elektrochemisch abgeschiedene Schichten in der Regel eine hohe Leerstellendichte aufweisen [174]. Da die Diffusion temperaturabhängig ist kann eine nachträgliche Temperaturbehandlung die Interdiffusion und somit die Haftfestigkeit erhöhen. Sofern sich durch die Interdiffusion allerdings spröde intermetallische Phasen an der Grenzfläche Substrat/Schicht ausbilden, kann es auch zur Verminderung der Haftfestigkeit kommen. Dies ist z. B. dann möglich, wenn die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Atomarten sehr unterschiedlich sind [174].

Bei der Interdiffusion ist anzumerken, dass nicht nur eine hohe Leerstellenkonzentration förderlich für diese ist, sondern auch eine hohe Anzahl an Korngrenzen und Versetzungen. Aufgrund einer geringen Aktivierungsenergie für die Diffusion entlang dieser Pfade sind diese Transportwege beim Atomaustausch ebenfalls von großer Bedeutung. Daher können sich auf feinkristallinen Werkstoffen mit einer hohen Anzahl an Korngrenzen besonders gut haftende Schichten ausbilden. Da Oberflächenoxide als Diffusionsbarrieren dienen, ist dies allerdings nur dann gegeben, wenn reine und oxidfreie Oberflächen vorliegen [174].

### 6.6.1 Bestimmung der Haftfestigkeit

Es existiert eine Vielzahl an Messmethoden zur Bestimmung der Haftfestigkeit. Diese wirken fast ohne Ausnahme zerstörend und werden nach ihrem Aussagewert in quantitative oder qualitative Kategorien unterteilt. Allerdings stellt die Haftfestigkeitsprüfung strenggenommen noch heute ein ungelöstes Problem dar und führt häufig nur zu der relativen Aussage, dass die ermittelte Haftung entweder ausreichend ist oder nicht [174].

Die qualitativen Prüfverfahren zur Haftfestigkeit sind relativ einfach durchzuführen und bedürfen keiner anspruchsvollen Versuchseinrichtung. Allerdings sind die erzielten Prüfergebnisse häufig methodenabhängig und nicht reproduzierbar. Dennoch ermöglichen die qualitativen Prüfverfahren in der Regel eine Aussage darüber, ob die Haftfestigkeit ausreichend ist oder nicht [174].

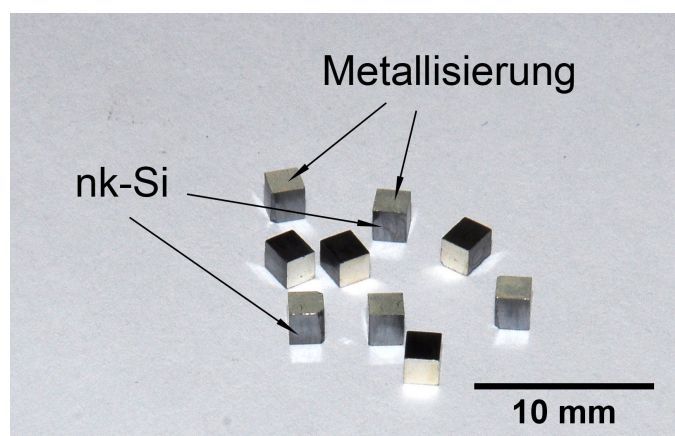
Die Haftfestigkeitsprüfung nach der Gitterschnittmethode stellt eine qualitative Prüfmethode dar, mit welcher die Haftfestigkeit der Metallisierung des nk-Si überprüft wurde. Bei dieser Methode wird mit einer gehärteten Stahlspitze ein Netzgitter in



die zu untersuchende Schicht geritzt. Hierbei ist es wichtig, dass die Schnitte bis auf das Substrat reichen. Anschließend wird auf die geritzte Stelle ein Klebeband gedrückt und ruckartig abgezogen. Kommt es durch das Ritzen oder das Abziehen des Klebebands zum Ablösen von Teilen der Metallisierung, zeigt dies, dass die Haftfestigkeit Mängel aufweist. Das Ergebnis der Gitterschnittprüfung kann mit den Gitterschnitt-Kennwerten der DIN EN ISO 2409 Norm [180] verglichen werden. Dies erlaubt eine qualitative Einordnung der Haftfestigkeit in 6 verschiedene Klassen. Die Klassen bzw. Gitterschnitt-Kennwerte sind in Abb. 6.14 zu sehen. Die beste Haftfestigkeit entspricht Gitterschnitt-Kennwert 0. Die schlechteste Einteilung entspricht Gitterschnitt-Kennwert 5.

Zur Durchführung der Gitterschnittprüfung wurde der 1-kantige Gitterschnittprüfer *GS-Prüfer 6* mit 1 mm Schneidenabstand der Firma *BYK-Gardner GmbH* verwendet. Der Gitterschnittprüfer entspricht der DIN EN ISO 2409 Norm. Abb. 6.13(a) zeigt die Oberfläche einer vollständig metallisierten, jedoch nicht silizidierten, nk-Si:B-Probe vor der Gitterschnittprüfung. Abb. 6.13(b) zeigt die Oberfläche nach der Gitterschnittprüfung. Wie zu erkennen ist, sind die Schnitttränder vollkommen glatt und es gibt es keine abgeplatzten Teile der Metallisierung. Dies entspricht dem Gitterschnitt-Kennwert 0, wie ein Vergleich mit den Haftfestigkeitsklassen in Abb. 6.14 zeigt. Damit weist die Metallisierung des nk-Si die beste Haftfestigkeitsklasse auf.

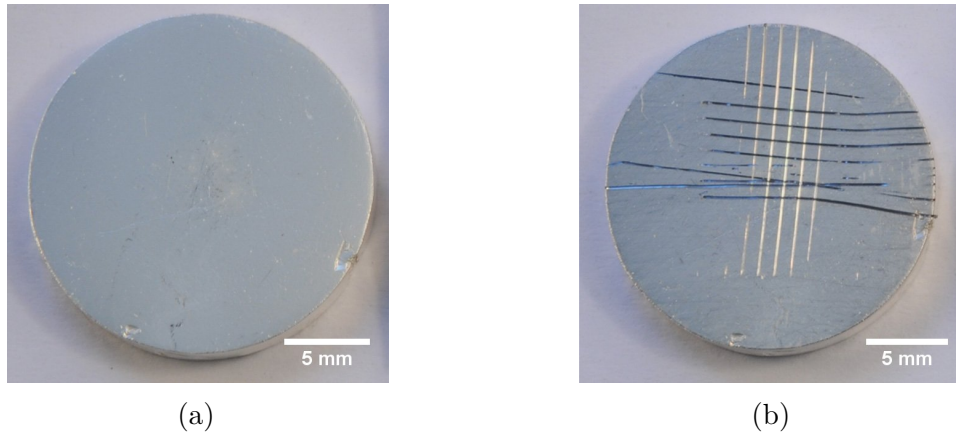
Nachdem die nk-Si-Proben metallisiert worden sind, werden diese für den Bau der TEG in quaderförmige Schenkel von 1,9 mm Breite und 1,9 mm Länge zersägt. Das Zersägen stellt prinzipiell eine noch anspruchsvollere Art und Weise einer Haftfestigkeitsprüfung dar. Zudem muss die Haftfestigkeit der Metallisierung mindestens so stark sein, um diese Beanspruchung auszuhalten. Ansonsten können die Schenkel für die TEG nicht auf diese Weise hergestellt werden. Wie in Abb. 6.12 zu sehen ist, sind die durch das Zersägen erzeugten Schnittkanten sauber und es gibt keine



**Abb. 6.12** Aus einer vollständig metallisierten nk-Si:B-Probe herausgesägte Schenkel zur Herstellung eines TEG. Die Abmessungen der metallisierten Schenkel sind:  $1,9 \times 1,9 \times 2,7$  mm.



abgeplatzten Teile der Metallisierung. Insofern erfüllt die entwickelte Metallisierung die Anforderung einer ausreichend hohen Haftfestigkeit zur Herstellung der TEG.



**Abb. 6.13** (a) Vernickelte und versilberte nk-Si:B-Probe vor der Gitterschnittprüfung. (b) Ergebnis der Gitterschnittprüfung.

Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes, an der Abplatzung aufgetreten ist (Beispiel für sechs parallele Schnitte)
0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt.	—
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche nicht größer als 5 % der Gitterschnittfläche.	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 5 %, aber nicht größer als 15 % der Gitterschnittfläche.	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 15 %, aber nicht größer als 35 % der Gitterschnittfläche.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 35 %, aber nicht größer als 65 % der Gitterschnittfläche.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	—

**Abb. 6.14** Gitterschnitt-Kennwerte der DIN EN ISO 2409 Norm zur Bewertung der Haftfestigkeit (aus Ref. [180]).

## 6.7 Zusammenfassung der Metallisierung von nanokristallinem Silizium

In diesem Kapitel wurde die Prozedur zur Metallisierung des nk-Si vorgestellt. Zusätzlich wurden die Grundlagen zu den verwendeten Technologien beschrieben. Zu Beginn des Kapitels wurden die Anforderungen an eine Metallisierung formuliert. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen: Eine erfolgreiche Metallisierung des nk-Si muss sehr gut haften, als Diffusionsbarriere dienen, zu hohen Temperaturen stabil sein, sich gut fügen lassen, einen sehr niedrigen elektrischen Kontaktwiderstand haben und sich Ohmsch verhalten.

Anhand des in Abb. 6.1 gezeigten Schichtaufbaus sollen die Funktionen der Schichten nochmal mit den gestellten Anforderungen verglichen werden: Die Haftung wird durch eine entsprechende Vorbehandlung der nk-Si-Proben und die chemisch abgeschiedene Nickellegierung gewährleistet. Die Nickellegierung erzeugt einen sehr niedrigen elektrischen Kontaktwiderstand und garantiert ein Ohmsches Verhalten der Kontakte. Dies wird in Kapitel 7 zumindest für vernickelte nk-Si:B-Proben gezeigt. Die galvanisch abgeschiedene Nickelschicht dient der zusätzlichen Verbesserung der Haftfestigkeit. Die Silberschicht erfüllt die Anforderungen an ein gutes Fügeverhalten der Metallisierung und schützt die darunter liegenden Schichten vor Korrosion. Die mechanische Beständigkeit der Metallisierung bis hin zu 600 °C lässt sich aus Messungen der TEG ableiten, welche in Abschnitt 8.2 diskutiert werden.

Die Wirksamkeit der Metallisierung als Diffusionsbarriere wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Jedoch hemmen Nickelschichten [181, 182], insbesondere chemisch abgeschiedene Nickelschichten [183, 184] und Nickelsilizid [185] die Diffusion von Kupfer sehr effektiv. Häufig wird Nickel als Diffusionsbarriere zwischen Gold und Kupfer eingesetzt [186]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die chemisch und galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten eine effektive Diffusionsbarriere für das in den DBC-Substraten enthaltene Kupfer sind. Somit erfüllt die entwickelte Metallisierung alle zu Beginn gestellten Anforderungen an eine erfolgreiche Metallisierung.

Sollte es sich zukünftig herausstellen, dass die Nickelschichten keine effektive Diffusionsbarriere darstellen, kann eine zusätzlich aufgesputterte Schicht aus Titannitrid (TiN) diese Funktion übernehmen. TiN ist elektrisch leitfähig und stellt eine wirksame Diffusionsbarriere für Kupfer und Silizium dar [187, 188]. Die TiN-Schicht kann entweder nach dem Silizidieren, der chemischen Vernicklung oder dem galvanischen Vernickeln aufgebracht werden. Erste erfolgversprechende Versuche zur Herstellung von (TiN) mittels reaktivem Sputtern mit der individuellen Sputter-Cluster-Anlage der Firma *Aurion Anlagentechnik GmbH* wurden hierzu bereits durchgeführt.

Die Erzeugung von Nickelsilizid wurde nur für chemisch vernickelte nk-Si:B-Proben untersucht und entwickelt (siehe Abschnitt 6.4). Da sich eine Silizidierung der Nickellegierung positiv auf die Haftfestigkeit und den elektrischen Kontaktwiderstand auswirken kann, sollte zukünftig untersucht werden, ob auch die Silizidierung der nk-Si:P-Proben möglich ist. Hierzu kann es von Vorteil sein Si:P-NP aus einem Heißwandreaktor und eine sehr langsame Heizrate beim Tempern zu verwenden. Weiterhin kann die Haftfestigkeit der Metallisierung eventuell durch die Einführung einer Vorversilberung verstärkt werden (siehe Abschnitt 6.5.3). Eine vollständige und kompakte Prozessabfolge zur Herstellung der Metallisierung befindet sich in Anhang H.



# 7 Der elektrische Kontaktwiderstand der Metallisierung des nanokristallinen Siliziums

## 7.1 Grundlagen zum elektrischen Kontaktwiderstand

Werden zwei elektrisch leitende Materialien miteinander in Verbindung gebracht, tritt beim Stromfluss durch die Kontaktfläche der elektrische Kontaktwiderstand auf. Für stoffschlüssige Metall-Metall-Kontakte ist dieser üblicherweise vernachlässigbar klein. Der in Abschnitt 2.4 beschriebene Metall-Halbleiter-Kontakt kann jedoch einen signifikanten Kontaktwiderstand aufweisen. Da sämtliche auf Halbleitern basierenden Geräte Metall-Halbleiter-Kontakte aufweisen, kommt der Analyse und Anpassung dieses Kontaktwiderstands insofern eine besondere Bedeutung zu. Dies gilt insbesondere für die Optimierung thermoelektrischer Generatoren, da diese pro Schenkelpaar 4 Metall-Halbleiter-Kontakte aufweisen und die Summe der Kontaktwiderstände einen signifikanten Beitrag zum Gesamtinnenwiderstand der TEG leisten können.

Der spezifische Grenzflächenwiderstand  $\rho_i$  eines Metall-Halbleiter-Kontakts wird im thermischen Gleichgewicht ( $U = 0$  V) definiert als [41]

$$\rho_i = \left( \frac{\partial j}{\partial U} \right)^{-1}_{U=0\text{ V}} \quad (7.1)$$

und wird in  $\Omega \text{ cm}^2$  angegeben. Er stellt eine theoretische Größe dar, welche sich ausschließlich auf die direkte Grenzfläche des Metall-Halbleiter-Kontakts bezieht. Je nach Transportprozess durch die Grenzfläche (thermionische Emission, thermionische Feldemission oder Feldemission (vgl. Abschnitt 2.4)) kann mit der entsprechenden elektrischen Stromdichte  $j$  durch die Grenzfläche der spezifische Grenzflächenwiderstand berechnet werden. In den Ref. [30, 41, 44, 189] sind die spezifischen Grenzflächenwiderstände der jeweiligen Transportprozesse angegeben. Für entartete Halbleiter, wie das in dieser Arbeit verwendete nk-Si:B bzw. nk-Si:P, erfolgt der Transport über den Metall-Halbleiter-Kontakt durch Feldemission (siehe Abschnitt 2.4.2). Mit dem

Tunnelstrom durch die Potentialbarriere aus Gl. 2.40 erhält man mit Gl. 7.1 den spezifischen Grenzflächenwiderstand bei Feldemission [30]:

$$\rho_i = \frac{k_B \sin(\pi c_1 k_B T)}{A^* \pi e T} \exp\left(\frac{e\phi_B}{E_{00}}\right). \quad (7.2)$$

Der spezifische Grenzflächenwiderstand  $\rho_i$  lässt sich allerdings nur theoretisch behandeln und tatsächlich nicht messen [41]. Dies liegt darin begründet, dass eine Messung des elektrischen Kontaktwiderstands nicht nur  $\rho_i$ , sondern auch Widerstandsbeiträge durch die direkt über der Grenzfläche liegenden Metallschicht und der direkt darunter liegenden Halbleiterschicht erfasst. Zusätzlich dazu können noch Widerstandsbeiträge durch Verunreinigungen, wie z. B. Grenzflächenoxide oder inhomogene Stromverteilungen (engl. *current crowding*) kommen [41]. Der durch elektrische Messungen bestimmte Widerstandswert des Kontaktes wird daher als spezifischer Kontaktwiderstand  $\rho_c$  angegeben. Er wird ebenfalls in  $\Omega \text{ cm}^2$  angegeben und lässt sich unabhängig von der Kontaktgröße vergleichen. Sofern der Stromfluss durch den Kontakt vollflächig und homogen erfolgt, gilt [30]

$$\rho_c = A_c R_c. \quad (7.3)$$

Hierbei ist  $A_c$  die Fläche des Kontaktes und  $R_c$  der Kontaktwiderstand.

## 7.2 Methoden zur Messung des elektrischen Kontaktwiderstands

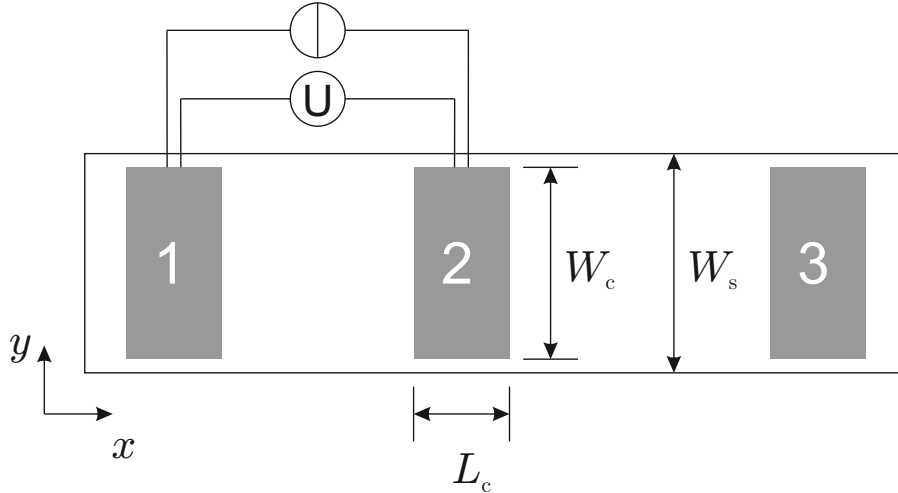
Es existieren zahlreiche Methoden zur Messung des elektrischen Kontaktwiderstands [41, 190]. Sie lassen sich nach Ref. [41] in vier Kategorien einteilen : 1. Zweileitermessungen an Strukturen mit zwei Kontakten; Strukturen mit mehreren Kontakten an denen 2. Zweileitermessung, 3. Vierleitermessungen und 4. Sechseitermessungen durchgeführt werden. Im folgenden wird eine Messmethode auf Basis der leitungstheoretischen Analyse (engl. *transmission line model*) und die Transferlängenmethode (engl. *transfer length method*) erläutert, welche beides Messmethoden der 3. Kategorie sind. Die Darstellung der Methoden orientiert sich an den Ausführungen Schroders in Ref. [41].

### 7.2.1 Kontaktwiderstandsmessung auf Basis der leitungstheoretischen Analyse

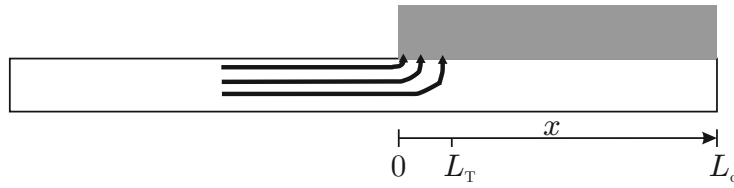
In Abb. 7.1 ist eine Teststruktur mit drei Kontakten gezeigt, welche zur Messung des elektrischen Kontaktwiderstands auf Basis der leitungstheoretischen Analyse genutzt wird. Die Metallkontakte der Länge  $L_c$  und Breite  $W_c$  sind auf einer dünnen Halbleiterschicht der Breite  $W_s$  aufgebracht. Fließt nun ein Strom zwischen zwei benachbarten Kontakten, so setzt sich der totale Widerstand aus dem Schichtwiderstand des Halbleiters  $R_{SH} = \rho/H$  und dem elektrischen Kontaktwiderstand beider Kontakte zusammen. Hierbei ist  $H$  die Höhe bzw. Dicke der Halbleiterschicht und  $\rho$  der spezifische Widerstand des Halbleiters. Eine leitungstheoretische Analyse des Transportprozesses zwischen den Kontakten von Murrmann und Widmann aus dem Jahre 1969 beschreibt  $\rho_c$  in Abhängigkeit einer effektiv genutzten Kontaktfläche [191]. Das Modell beruht auf der Annahme eines eindimensionalen Stromflusses in einer unendlich dünnen Halbleiterschicht. Es wurde jedoch auf Halbleiterschichten mit endlicher Dicke erweitert [192]. Ein Vergleich beider Modelle zeigt eine maximale Abweichung bei der Bestimmung von  $\rho_c$  von 12 % [41].

Entscheidend bei der leitungstheoretischen Analyse ist die Berücksichtigung der inhomogenen Stromverteilung unterhalb der Metallkontakte. So kann der Potentialverlauf unterhalb des Kontakte dargestellt werden als [41]:

$$U(x) = \frac{I\sqrt{\rho_c R_{SH}} \cosh[(L_c - x)/L_T]}{W_c \sinh(L_c/L_T)} \quad x \in [0; L_c]. \quad (7.4)$$



**Abb. 7.1** Konventionelle Teststruktur mit drei Kontakten zur Messung des elektrischen Kontaktwiderstands auf Basis der leitungstheoretischen Analyse.



**Abb. 7.2** Darstellung des Stromtransports von der Halbleiterschicht in den Metallkontakt. Das elektrische Potential ist am vorderen Rand des Kontaktes am größten und fällt danach fast exponentiell ab [41]. Die Transferlänge  $L_T$  wird daher auch als „1/e“ Distanz bezeichnet [41].

Hierbei ist  $L_T$  die Transferlänge<sup>1</sup> des elektrischen Stroms unterhalb der Kontakte. Sie ist gegeben durch

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_{SH}}} \quad (7.5)$$

und bezeichnet die Länge, die der Großteil des Stroms unter dem Kontakt zurücklegt, bevor er vollständig in den Metallkontakt übergeht. In Abb. 7.2 ist dies verdeutlicht.

Der durch die Messkonfiguration in Abb. 7.1 gemessene Kontaktwiderstand wird auch als Kontaktvorwiderstand<sup>2</sup> bezeichnet, da die Spannung vorne am Kontakt bei  $x = 0$  gemessen wird. Damit kann der Kontaktwiderstand wie folgt angegeben werden [41]:

$$R_c = \frac{U(0)}{I} = \frac{\rho_c}{L_T W_c} \coth\left(\frac{L_c}{L_T}\right). \quad (7.6)$$

Dies gilt für  $W_s = W_c$  und stellt ansonsten nur eine Näherung dar, da das Modell keinen lateralen Stromfluss um die Kontakte berücksichtigt [41]. Im Falle, dass die Transferlänge deutlich größer oder kleiner als die Kontaktlänge ist, lässt sich Gl. 7.6 wie folgt vereinfachen:

$$1. \text{ Fall : } L_c \leq 0,5L_T \Rightarrow \coth\left(\frac{L_c}{L_T}\right) \approx \frac{L_T}{L_c} \Rightarrow R_c \approx \frac{\rho_c}{L_c W_c} \quad (7.7)$$

$$2. \text{ Fall : } L_c \geq 1,5L_T \Rightarrow \coth\left(\frac{L_c}{L_T}\right) \approx 1 \Rightarrow R_c \approx \frac{\rho_c}{L_T W_c} \quad (7.8)$$

Im ersten Fall entspricht die tatsächliche Kontaktfläche  $A_c = L_c W_c$  der effektiv

<sup>1</sup>Shockley [193] führte die Transferlänge bereits 1964 vor Murrmann und Widmann [191] ein. Unter der Annahme, dass der Widerstand der stromdurchflossenen Halbleiterschicht unter dem Kontakt gleich groß ist wie der Kontaktwiderstand, konnte er die Transferlänge in Form von Gl. 7.5 auch ohne leitungstheoretische Analyse korrekt angeben.

<sup>2</sup>Es gibt auch eine Messkonfiguration (Strom: Kontakt 2  $\rightarrow$  Kontakt 1 ; Spannung: Kontakt 2  $\leftrightarrow$  Kontakte 3 ;  $x = L_c$ ) mit der der Kontaktendwiderstand gemessen werden kann.

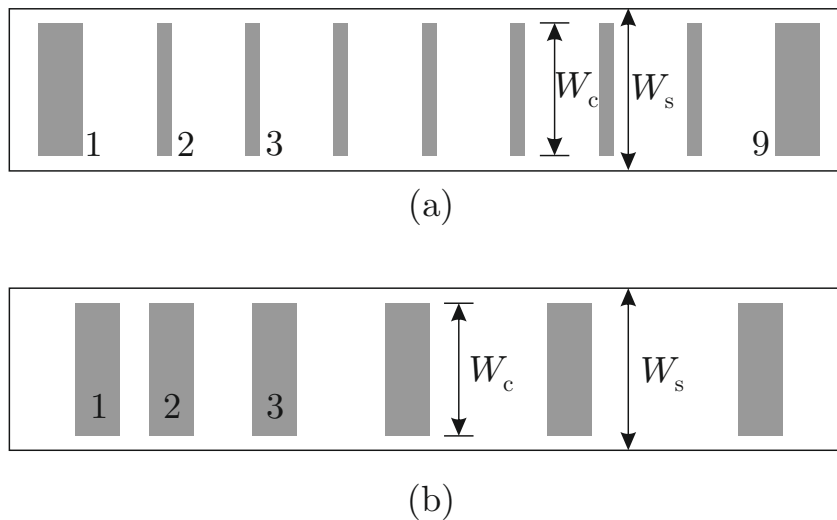


genutzten Kontaktfläche. Das heißt der Strom dringt vollflächig durch den gesamten Kontakt. Im zweiten Fall ist die effektiv genutzte Kontaktfläche  $A_{c,eff} = L_T W_c$  kleiner als  $A_c$ . Dies bedeutet, dass nur ein Teil des tatsächlichen Kontaktes genutzt wird.

### 7.2.2 Kontaktwiderstandsmessung nach der Transferlängenmethode

Die Transferlängenmethode (TLM)<sup>3</sup> wurde bereits 1964 von Shockley eingeführt [193]. Die TLM-Teststruktur entspricht im Wesentlichen der in Abb. 7.1 gezeigten Struktur, weist jedoch mehr als 3 Kontakte auf. In Abb. 7.3 sind zwei unterschiedliche TLM-Teststrukturen gezeigt. Die beiden Teststrukturen unterscheiden sich in der Anordnung der Kontakte und der Art und Weise, wie die elektrischen Messungen an den Teststrukturen durchgeführt werden.

Die TLM-Teststruktur in Abb. 7.3(a) besitzt äquidistant verteilte Kontakte und wird daher auch Leiterstruktur genannt. Die TLM-Teststrukturen werden mit einer Vierleitermessung charakterisiert. Bei der Leiterstruktur wird dabei ein konstanter Gleichstrom  $I$  zwischen den äußeren Kontakten (Kontakte 1 und 9) eingeprägt. Die Spannung  $U$  wird sukzessive zwischen einem der großen, äußeren Kontakte und den schmalen Kontakten gemessen.



**Abb. 7.3** (a) TLM-Teststruktur mit äquidistant verteilten Kontakten. (b) TLM-Teststruktur mit ungleichen Abständen zwischen den Kontakten.

<sup>3</sup>Unglücklicherweise wird in der englischsprachigen Fachliteratur sowohl die Methode der leitungstheoretischen Analyse (engl. *transmission line model*), als auch die Transferlängenmethode (engl. *transfer length method*) mit „TLM“ abgekürzt [41].

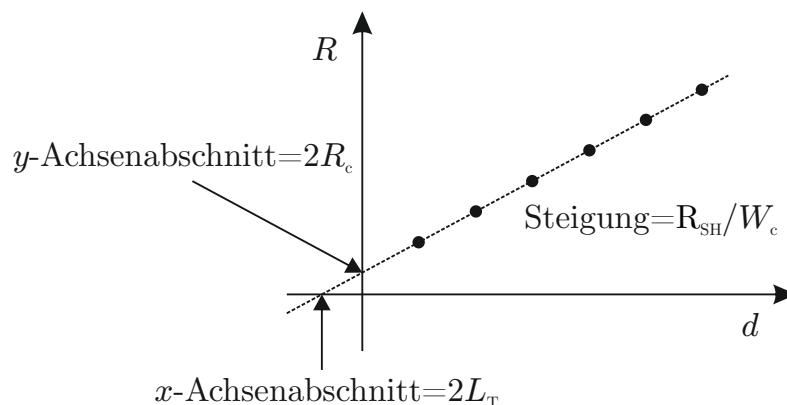
Die TLM-Teststruktur in Abb. 7.3(b) besitzt Kontakte, welche unterschiedliche Abstände zueinander haben. Hier wird der Strom jeweils zwischen benachbarten Kontakten eingeprägt. Ebenso wird die Spannung zwischen benachbarten Kontakten gemessen. Der Vorteil dieser Messmethode liegt darin, dass der Stromfluss zwischen den Kontakten ungestört erfolgt, da zwischen den zur Messung verwendeten Kontakten keine weiteren Kontakte liegen. Wenn  $L_c > L_T$  ist, kann der Strom sonst über die bei der Messung dazwischenliegenden Kontakte fließen, was das Messergebnis verfälschen kann [194].

Für die gemessenen Widerstände  $R = U/I$  gilt bei einer Kontaktvorwiderstandsmessung und  $L_c \geq 1,5L_T$ :

$$R = \frac{R_{SH} d}{W_c} + 2R_c \approx \frac{R_{SH}}{W_c} (d + 2L_T) . \quad (7.9)$$

Hierbei ist  $d$  der Abstand der Kontakte. Für die Umformung wurde Gl. 7.5 und 7.8 verwendet. Zur Auswertung werden die gemessenen Widerstände gegen die Abstände der Kontakte aufgetragen, wobei sich eine Gerade nach Gl. 7.9 ergibt. Dies ist in Abb. 7.4 beispielhaft dargestellt. Der Schichtwiderstand lässt sich bei bekannter Breite der Kontakte aus der Steigung der Extrapolation  $\partial R / \partial d = R_{SH} / W_c$  bestimmen. Der Schnittpunkt der Extrapolation mit der  $y$ -Achse bei  $d = 0$  liefert den Kontaktwiderstand  $R_c = 1/2 R$ . Der Schnittpunkt mit der  $x$ -Achse bei  $R = 0$  liefert die Transferlänge  $L_T = -1/2 d$ . Mit Gleichung 7.5 lässt sich schließlich der spezifische Kontaktwiderstand berechnen:

$$\rho_c = R_{SH} L_T^2 . \quad (7.10)$$



**Abb. 7.4** Beispielhafte Darstellung der mittels Vierleitermessung gemessenen Kontaktvorwiderstände in Abhängigkeit des Kontaktabstands. Die lineare Extrapolation dient der Auswertung.

## 7.3 Herstellung der TLM-Teststrukturen

Zur Messung des spezifischen Kontaktwiderstands der Metallisierung des nk-Si wurden verschiedene TLM-Teststrukturen hergestellt. Dazu wurde die optische Lithografie verwendet. Da die optische Lithografie kein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist, wird diese nur kurz erläutert. Eine ausführliche Erörterung der Fotolithografie findet sich z. B. in Ref. [195]. Zur Herstellung der TLM-Teststrukturen wurden nur nk-Si:B-Proben verwendet, da die knappen Si:P-NP ausschließlich zur Herstellung der TEG verwendet wurden.

### 7.3.1 Grundlagen zur Fotolithografie

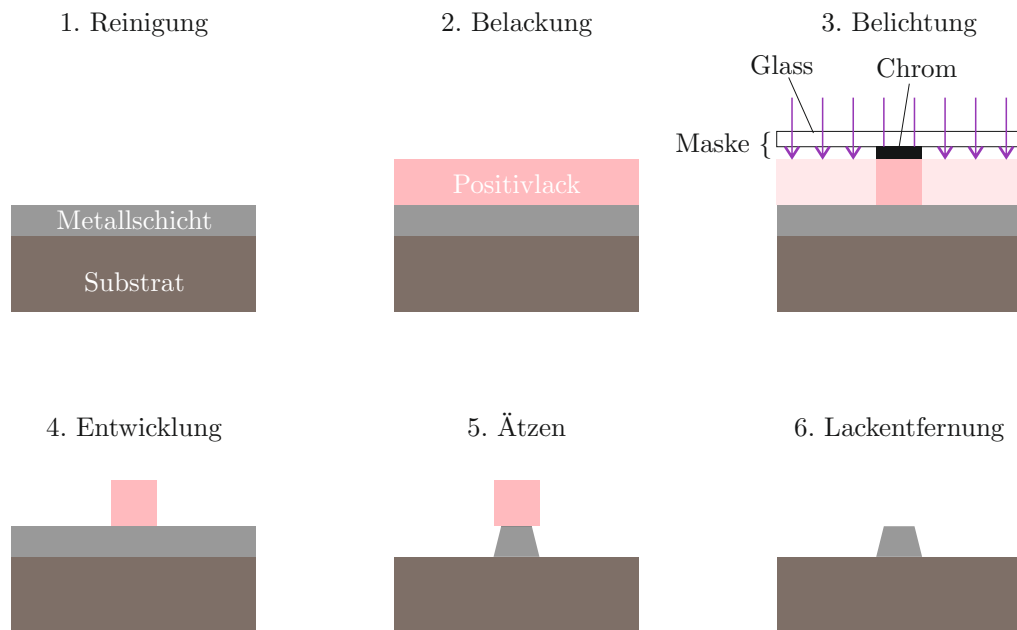
Mit Hilfe der optischen Lithografie bieten sich grundsätzlich zwei Prozesse zur Strukturierung einer Metallschicht an:

1. **Additive Strukturübertragung:** Hierbei wird zuerst die optische Lithografie und anschließend die Metallisierung durchgeführt. Dadurch werden nur die Bereiche des Substrats metallisiert, welche nicht vom Fotolack bedeckt sind. Zum Schluss erfolgt die Entfernung der ggf. mit Metall überzogenen Lackschicht (engl. *lift-off*).
2. **Subtraktive Strukturübertragung:** Hierbei wird zuerst die Metallisierung und anschließend die optische Lithografie durchgeführt. Nach der optischen Lithografie werden die offen liegenden Metallbereiche entfernt. Dies kann z. B. durch nasschemisches Ätzen erfolgen. Zum Schluss wird die Lackschicht entfernt (engl. *resist stripping, resist removal*).

Aufgrund der anspruchsvollen Metallisierung und der empfindlichen Chemie des Elektrolyten der chemischen Vernicklung, wurde ein subtraktiver Strukturübertragungsprozess favorisiert und entwickelt. In Abb. 7.5 ist ein solcher Prozess vereinfacht dargestellt.

Der erste Schritt des in Abb. 7.5 dargestellten Prozess, die Reinigung des Substrats, dient der Verbesserung der Lackbenetzung und -haftung [196]. Nach dem Aufbringen des Fotolacks, wozu häufig die Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) eingesetzt wird, wird üblicherweise ein Ausheizen vor der Belichtung (engl. *Softbake*) durchgeführt. Das Ausheizen vor der Belichtung dient der Verringerung der Restlösemittelkonzentration des Fotolacks, was verschiedene positive Effekte hat [196].

Für die Fotolithografie können Positiv-, Negativ-, und Umkehrlacke verwendet werden. Bei Positivlacken werden die belichteten Bereiche löslich im Entwicklermedium, umgekehrt gilt dies für Negativlacke. Die Zunahme der Löslichkeit bei Positivlacken



**Abb. 7.5** Vereinfachte Darstellung der subtraktiven Strukturübertragung mittels optischer Lithografie und nasschemischen Ätzen.

erfolgt durch eine photoinduzierte Umwandlung des Fotoinitiators [196]. Die Belichtung, welche die photoinduzierte Umwandlung bewirkt, kann in verschiedenen Modi erfolgen. Dargestellt in Abb. 7.5 ist die Kontaktbelichtung, welche eine sehr gute Auflösung bietet [195] und auch zur Herstellung der TLM-Teststrukturen angewandt wurde.

Beim Entwickeln werden die löslichen Bereiche des Fotolacks gelöst. Um die Beständigkeit des Lacks gegen nasschemische Ätzen zu erhöhen, können die Proben nach der Entwicklung ausgeheizt werden (engl. *Hardbake*). Ein Ausheizen nach dem Entwickeln bei  $T > 140\text{ °C}$  erhöht die thermische Quervernetzung des Harzes, womit die chemische und physikalische Stabilität zunimmt [196]. Nach dem Ausheizen wird die Metallschicht entfernt. Geschieht dies durch nasschemisches Ätzen, wie bei der Herstellung der TLM-Teststrukturen, kommt es durch die isotrope Ätzwirkung zu dem in Abb. 7.5 dargestellten Unterätzen. Ein Unterätzen muss jedoch nicht zwangsläufig problematisch sein. Bei der Herstellung der TLM-Teststrukturen war eine Berücksichtigung des Unterätzens irrelevant. Zum Schluss der subtraktiven Strukturübertragung erfolgt die Entfernung der Lackschicht.

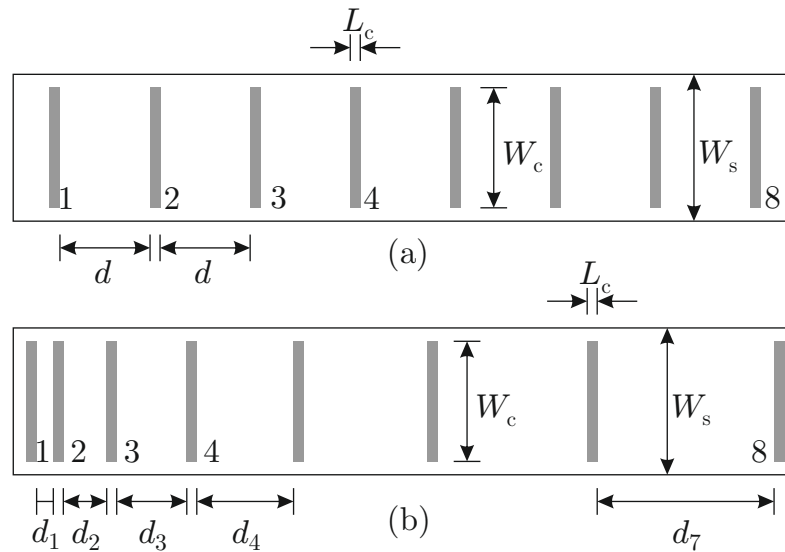
### 7.3.2 Prozess der subtraktiven Strukturübertragung zur Herstellung der TLM-Teststrukturen

Zur Herstellung der TLM-Teststrukturen wird die auf den nk-Si:B-Proben chemisch abgeschiedene Nickellegierung strukturiert. Die ausschließliche Strukturierung der

Nickellegierung ermöglicht eine vereinfachte Prozessierung<sup>4</sup>. Dazu werden die nk-Si:B-Proben nach der chemischen Vernicklung (Prozessschritt 13 in Tab. H.1) für die optische Lithografie vorbereitet. Auf diese Weise, werden die Widerstandsbeiträge der stoffschlüssigen Metall-Metall-Kontakte der galvanischen Schichten (Silber und Nickel) vernachlässigt. Ein kompaktes Rezept für die subtraktive Strukturierung der Nickelschicht befindet sich in Anhang K.

Zu Beginn des Strukturierungsprozess erfolgt eine nasschemische Reinigung der Proben bei 40 °C im Ultraschallbad für jeweils 2 Min. in 1. Aceton und 2. Isopropanol. Nach der Reinigung erfolgt das Belacken mittels Rotationsbeschichtung. Dazu wird der Positivlack AZ® PL177 und die Rotationsbeschichtungsanlage *SPIN150* der Firma *SPS-EUROPE B.V.* verwendet. Die Parameter der Rotationsbeschichtung sind in Tab. K.1 angegeben und wurden so optimiert, dass eine mehrere Mikrometer dicke, homogene Lackschicht ohne Randwall entsteht.

Nach der Rotationsbeschichtung werden die Proben für 1 Min. auf einer Heizplatte bei 100 °C ausgeheizt. Zur anschließenden Belichtung wird das Maskenjustiergerät (engl. *Mask Aligner*) *MJB3* der *SÜSS MicroTec AG* verwendet. Die Belichtung wird 2 Min. lang im Kontaktmodus durchgeführt. Dabei wird die speziell angefertigte Fotomaske „Mixed Mask“ verwendet. Diese Fotomaske enthält die finalen TLM-Teststrukturlayouts, welche in Abb.7.6 dargestellt sind.



**Abb. 7.6** (a) TLM-Teststrukturlayout mit äquidistant verteilten Kontakten. (b) TLM-Teststrukturlayout mit ungleichen Abständen zwischen den Kontakten. Beide Layouts befinden sich auf der Fotomaske „Mixed Mask“. Die Zeichnungen sind in  $x$ -Richtung maßstabsgetreu (Maßstab 10:1).

<sup>4</sup>In Entwicklungsarbeiten für ein weiteres Projekt hat sich gezeigt, dass auch die komplette Metallisierung der nk-Si-Proben erfolgreich mit dem in diesem Kapitel vorgestellten Prozess strukturiert werden kann.

Abb. 7.6(a) zeigt das Layout zur Herstellung der TLM-Teststrukturen mit äquidistanten Kontakten. Abb. 7.6(b) zeigt das Design zur Herstellung der TLM-Teststrukturen mit nicht äquidistanten Kontakten. Die Länge der Kontakte beträgt für beide Strukturen  $L_c = 150 \mu\text{m}$ . Der Abstand zwischen den Kontakten der Leiterstruktur beträgt  $d = 1,5 \text{ mm}$ . Die Abstände der Kontakte der TLM-Teststruktur mit nicht äquidistanten Kontakten betragen<sup>5</sup>:  $d_1 = 0,4 \text{ mm}$ ;  $d_2 = 0,8 \text{ mm}$ ;  $d_3 = 1,2 \text{ mm}$ ;  $d_4 = 1,6 \text{ mm}$ ;  $d_5 = 2,0 \text{ mm}$ ;  $d_6 = 2,4 \text{ mm}$ ;  $d_7 = 2,8 \text{ mm}$ . Im Layout beträgt die Breite der Kontakte  $W_c = 6 \text{ mm}$ , jedoch wird die tatsächliche Breite der Kontakte im Anschluss an die subtraktive Strukturübertragung definiert, so dass  $W_s = W_c$  (siehe Abschnitt 7.3.3).

Nach der Belichtung werden die Proben für 7 Min. im Entwickler AZ<sup>®</sup> 351B:H<sub>2</sub>O (1:3) entwickelt. Um den Fotolack gegen die beim Ätzen eingesetzte, stark oxidierende Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) beständig zu machen, werden die Proben nach der Entwicklung für 10 Min. bei 160 °C auf der Heizplatte ausgeheizt.

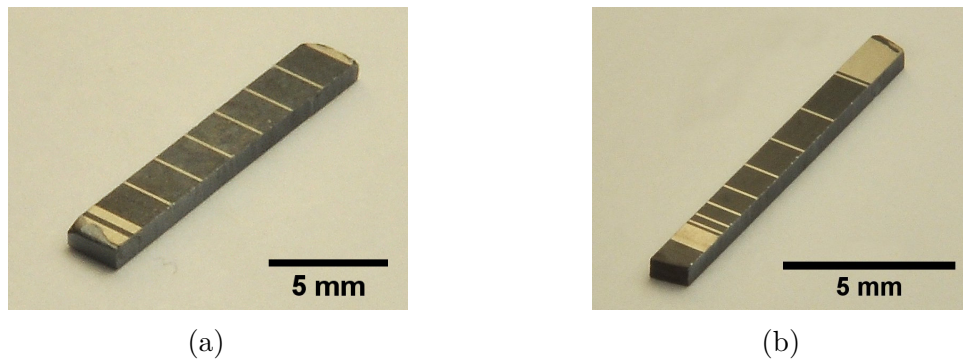
Das Ätzen der Nickellegierung erfolgt für 2 Min. bei 30 °C in HNO<sub>3</sub> (25 Vol.-%). Da der Fotolack von Salpetersäure stark geschädigt werden kann, wurden alternative Ätzen ausprobiert. Hierbei hat sich gezeigt, dass die in Ref. [197] angegebenen Nickelätzen von in Wasser gelöstem Cer(IV)-Ammoniumnitrat (Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) oder Eisen(III)-Chlorid (FeCl<sub>3</sub>) ungenügend sind, um die chemisch abgeschiedene Nickellegierung zu ätzen. Dennoch lässt sich die Nickellegierung konturtreu mit der Salpetersäure ätzen, da das Ausheizen der Proben nach dem Entwickeln bei 160 °C die Beständigkeit des Fotolacks gegenüber der HNO<sub>3</sub>-Ätze gewährleistet.

Nach dem Ätzen der Nickellegierung erfolgt die Lackentfernung. Da der Fotolack infolge des Ausheizens nach der Entwicklung extrem quervernetzt und dadurch besonders stabil ist, muss die Lackentfernung mit einem Hochleistungs-Stripper durchgeführt werden. Dazu wird in einem ersten Schritt der Fotolack für 20 Min. bei 60 °C in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) angelöst. Im zweiten Schritt wird der Lack vollständig und rückstandsfrei für 20 Min. bei 60 °C in dem Hochleistungs-Stripper TechniStrip<sup>®</sup> P1316 entfernt. Zum Schluss werden die Proben in Aceton und Isopropanol gereinigt.

### 7.3.3 Abschließende Präparation der TLM-Teststrukturen

Da die leitungstheoretische Analyse des Stromflusses zwischen den Kontakten von einem eindimensionalen Stromfluss in einer unendlich dünnen Schicht ausgeht, ist es von Vorteil, wenn die nk-Si Schicht so dünn wie möglich ist. Dazu empfiehlt es sich, bereits bei der Metallisierung speziell dünn (<1 nm) geschliffene nk-Si-Proben zu verwenden oder die TLM-Probe nachträglich dünn zu schleifen. Das nachträgliche Dünnschleifen der TLM-Proben muss mit besonderer Sorgfalt und

<sup>5</sup>Die Abstände wurden bewusst nach dem Schema  $d_i = d_{i-1} + 0,4 \text{ mm}$  mit  $d_0 = 0 \text{ mm}$  erstellt, um, wie bei der Leiterstruktur, gleichmäßig verteilte Messpunkte zu erhalten.



**Abb. 7.7** (a) TLM-Teststruktur TGV108 mit äquidistanten Kontakten, welche aus der nk-Si:B-Probe TGV108 hergestellt wurde. (b) TLM-Teststruktur TGV081B mit nicht äquidistanten Kontakten, welche aus der nk-Si:B-Probe TGV081 hergestellt wurde.

feinem Schleifpapier (z. B. 1200er Körnung) geschehen, sodass die Proben nicht zerstört werden. Der Einfluss eines nachträglichen Dünnschliffs wird in Abschnitt 7.4.4 diskutiert.

Nach der Strukturierung der Nickelschicht befinden sich die TLM-Teststrukturen plan auf der Oberfläche der nk-Si-Proben. Folglich ist  $W_s \gg W_c$  und ein Stromfluss zwischen den Kontakten ist lateral nicht begrenzt. Gl. 7.6 ist in diesem Fall nur eine Näherung unbekannter Güte. Um die Bedingung  $W_s = W_c$  zu erfüllen werden die Proben nach der Strukturierung senkrecht zur Breite der Kontakte getrennt. Dazu wird die Präzisionstrennmaschine *Accutom-5* der *Struers GmbH* verwendet. Ein Serienschritt garantiert dabei die parallele Ausrichtung der Schnitte. In Abb. 7.7 sind zwei TLM-Teststrukturen gezeigt, welche auf diese Weise nach der Strukturierung der Nickelschicht getrennt wurden.

## 7.4 Diskussion der TLM-Messungen

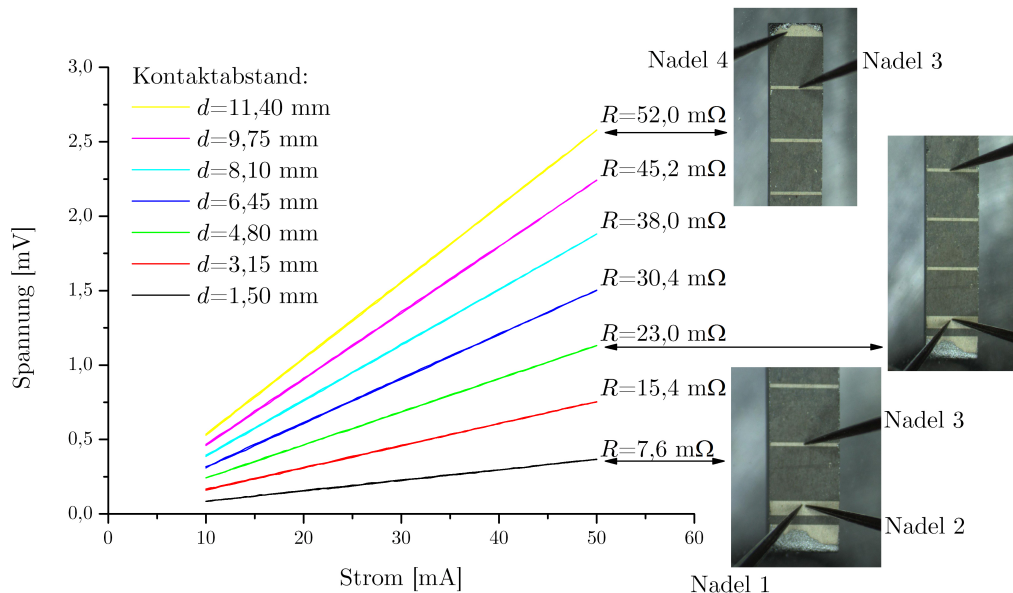
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierung der TLM-Teststrukturen diskutiert. Für die elektrischen Messungen wurde der Parameter Analysator *4200-SCS* von *Keithley Instruments, Inc.* verwendet. Bei den TLM-Messungen wurden pro Kontaktabstand 200 Einzelmessungen mit einem Gleichstrom von 20 mA durchgeführt. Der Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung der Stichprobe. Da die Standardabweichungen der Messungen in der Größenordnung von  $\mu\Omega$  liegen, sind die Fehlerbalken in den folgenden Abbildungen allerdings kaum zu erkennen.



### 7.4.1 Strom-Spannungs-Kennlinien der TLM-Proben

In Abb. 7.8 sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der TLM-Probe TGV077A gezeigt. Die Probe besitzt äquidistante Kontakte, welche nach dem Layout in Abb. 7.6 gefertigt wurden. Zur Veranschaulichung der TLM-Messmethode sind zusätzlich 3 Messkonfigurationen abgebildet<sup>6</sup>. Der elektrische Strom wird über Nadel 1 nach Nadel 4 eingepreßt. Die Spannung wird zwischen den Nadeln 2 und 3 gemessen. Der Abstand der Kontakte, welche mit den Nadeln 2 und 3 gemessen werden, entspricht dem Kontaktabstand  $d$ . Die aus den Strom-Spannungs-Kennlinien berechneten Widerstandswerte sind für jeden Kontaktabstand zusätzlich in Abb. 7.8 eingetragen und stimmen gut mit den in Abb. 7.9 gezeigten Widerstandswerten der Gleichstrom-Messungen der TLM-Probe TGV077A überein. Die Gleichstrom-Messungen werden zur Ermittlung von  $\rho_c$  verwendet (siehe Abschnitt 7.4.2). Die Strom-Spannungs-Kennlinien sollen nur die typische Strom-Spannungs-Charakteristik der Kontakte zeigen.

Zur Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien wurde der Strom von 10 mA auf 50 mA erhöht und wieder verringert. Der lineare Verlauf der Kennlinien zeigt den Ohmschen Charakter der Kontakte. Der hysteresefreie Verlauf der Kennlinien spricht für eine zu vernachlässigende Kapazität der Teststruktur bzw. der Kontakte. Sowohl der Ohmsche Charakter, als auch eine geringe Kapazität der Kontakte sind Voraussetzungen für qualitativ hochwertige Metall-Halbleiter-Kontakte



**Abb. 7.8** Strom-Spannungs-Kennlinien der TLM-Probe TGV077A. Zur Veranschaulichung der TLM-Messmethode sind zusätzlich 3 Messkonfigurationen gezeigt.

<sup>6</sup>Die Fotografien zeigen nicht die TLM-Messungen an der Probe TGV077A. Sie dienen lediglich der beispielhaften Darstellung der Messmethode.



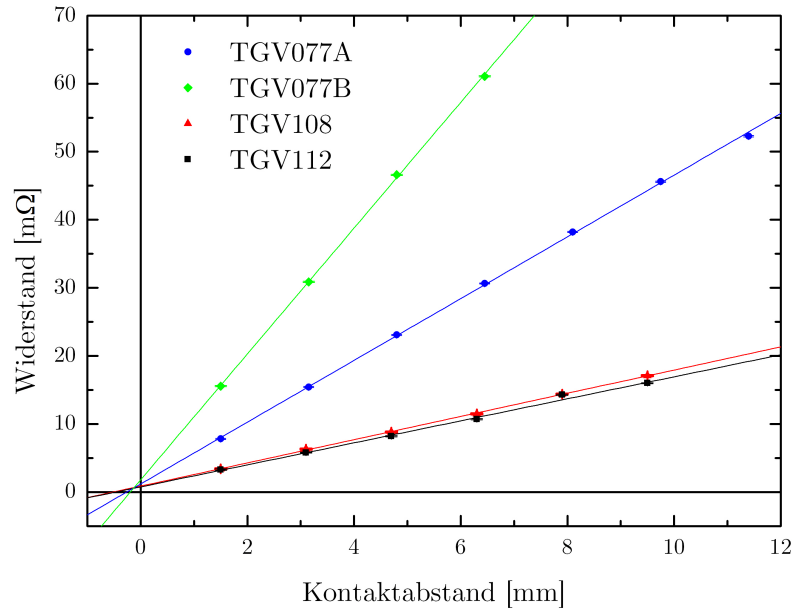
thermoelektrischer Generatoren. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der TLM-Probe TGV077A sollen beispielhaft für die im Übrigen diskutierten TLM-Proben gelten, da deren Strom-Spannungs-Kennlinien ebenfalls linear und hysteresefrei verlaufen.

### 7.4.2 TLM-Messungen an Proben mit äquidistanten Kontakten

In Abb. 7.9 sind die TLM-Messungen von 4 Teststrukturen mit äquidistanten Kontakten gezeigt. Die Messungen wurden nach dem Trennen und Dünnschleifen der Teststrukturen durchgeführt.

Die Breite  $W_c$  der Kontakte und die Höhe  $H$  der Teststrukturen sowie der ermittelte Schichtwiderstand des nk-Si, der absolute Kontaktwiderstand, die Transferlänge und der spezifische Kontaktwiderstand sind in Tab. 7.1 aufgelistet. Die Werte wurden mit Hilfe der linearen Extrapolation ermittelt, so wie es in Abschnitt 7.2 beschrieben ist. Der spezifische Kontaktwiderstand wurde mit Gl. 7.10 berechnet.

Die Proben TGV077A und TGV077B wurden gemäß dem Layout in Abb. 7.6 gefertigt. Die Kontaktlänge beträgt bei diesem Layout für sämtliche Kontakte  $L_c = 150 \mu\text{m}$ . Die TLM-Proben TGV108 und TGV112 wurden nach einem älteren Layout hergestellt, bei welchem die Kontakte zur Einprägung des Stroms  $L_c = 400 \mu\text{m}$  lang sind. Damit ist die Bedingung  $L_c \geq 1,5L_T$  für Gl. 7.7 und Gl. 7.9 für die TLM-Proben TGV077B,



**Abb. 7.9** Widerstand in Abhängigkeit des Kontaktabstands für vier verschiedene TLM-Proben mit äquidistanten Kontakten. Die linearen Extrapolationen sind an die Messpunkte angepasst und dienen der Auswertung.

**Tab. 7.1** Ergebnisse der TLM-Messungen an den Proben mit äquidistanten Kontakten. Zusätzlich zu den elektrischen Parametern sind die Dimensionen der Teststrukturen gezeigt. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ist ein Maß für die Qualität der linearen Anpassungen an die Messdaten.

Probe	$W_c$ [mm]	$H$ [mm]	$R_{SH}$ [mΩ/□]	$R_c$ [mΩ]	$L_T$ [μm]	$\rho_c$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$R^2$
TGV077A	2,11	0,89	9,57	1,21	132	$1,67 \cdot 10^{-6} *$	0,99962
TGV077B	1,02	0,91	9,43	0,91	98	$9,06 \cdot 10^{-7}$	0,99959
TGV108	2,13	0,83	3,63	0,44	255	$2,36 \cdot 10^{-6}$	0,99958
TGV112	2,11	0,87	3,41	0,38	237	$1,92 \cdot 10^{-6}$	0,99489

\* Obwohl für die Transferlänge dieser TLM-Messung nur  $L_c > L_T$  und nicht  $L_c > 1,5L_T$  gilt, wurde die Berechnung des spezifischen Kontaktwiderstands mit Gl. 7.10 durchgeführt.

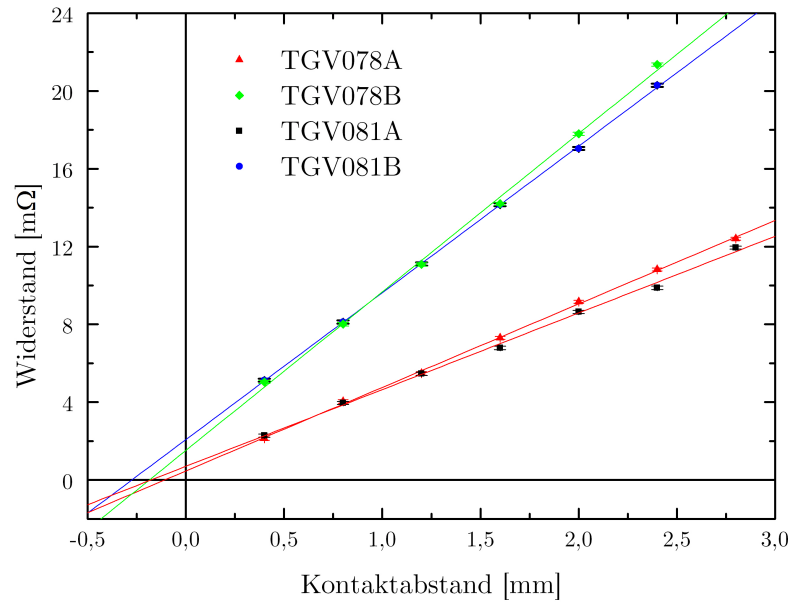
TGV108 und TGV112 erfüllt. Für die TLM-Probe TGV077A ist nur  $L_c > L_T$  erfüllt. Dennoch wurde der spezifische Kontaktwiderstand der Probe TGV077A mit Gl. 7.10 berechnet. Ein Vergleich der Messergebnisse der TLM-Probe TGV077A mit den Messergebnissen der 3 übrigen TLM-Proben, spricht für die Validität der Berechnung.

Die in Tab. 7.1 gezeigten Bestimmtheitsmaße  $R^2$  der Anpassungen der linearen Extrapolation an die Messpunkte sind ein Maß für die Qualität der TLM-Messungen (vgl. Ref. [198]). Der maximale und beste Wert beträgt  $R^2 = 1$ . Insofern spricht das hohe Bestimmtheitsmaß der linearen Anpassungen in Abb. 7.9 für eine hohe Qualität und Signifikanz der TLM-Messungen. Die gemessenen spezifischen Kontaktwiderstände liegen für die 4 TLM-Proben mit äquidistanten Kontaktabständen zwischen  $9 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-6}$  Ω cm<sup>2</sup>. Der durchschnittlich gemessene spezifische Kontaktwiderstand der 4 Proben beträgt  $\rho_c = (1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$  Ω cm<sup>2</sup>.

### 7.4.3 TLM-Messungen an Proben mit nicht äquidistanten Kontakten

In Abb. 7.10 sind die TLM-Messungen von 4 Teststrukturen mit nicht äquidistanten Kontakten gezeigt. Die 4 Teststrukturen sind mit dem Layout aus Abb. 7.6 hergestellt worden. Die Messergebnisse sind in Tab. 7.2 gezeigt.

Die TLM-Messungen der Proben TGV078A, TGV078B und TGV081A erfüllen die Bedingung  $L_c \geq 1,5L_T$ , womit sich der spezifische Kontaktwiderstand nach Gl. 7.10 berechnen lässt. Obwohl die gemessene Transferlänge der Probe TGV081B nur  $L_c \geq L_T$  erfüllt, wurde der spezifische Kontaktwiderstand der Probe TGV077A auch mit Gl. 7.10 berechnet. Ein Vergleich der Messergebnisse der TLM-Probe TGV077A



**Abb. 7.10** Widerstand in Abhängigkeit des Kontaktabstands für die vier verschiedenen TLM-Proben mit nicht äquidistanten Kontakten. Die linearen Extrapolationen sind an die Messpunkte angepasst und dienen der Auswertung.

mit den Messergebnissen der 3 übrigen TLM-Proben, spricht für die Validität dieser Berechnung.

Die Bestimmtheitsmaße in Tab. 7.2 zeigen die hohe Signifikanz der Messergebnisse. Die gemessenen spezifischen Kontaktwiderstände liegen für die 4 TLM-Proben mit nicht äquidistanten Kontaktabständen zwischen  $2 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ . Der durchschnittlich gemessene spezifische Kontaktwiderstand beträgt  $\rho_c = (7,6 \pm 5,1) \cdot 10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$ .

**Tab. 7.2** Ergebnisse der TLM-Messungen an den Proben mit nicht äquidistanten Kontakten. Zusätzlich zu den elektrischen Parametern sind die Dimensionen der Teststrukturen gezeigt. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ist ein Maß für die Qualität der linearen Anpassungen an die Messdaten.

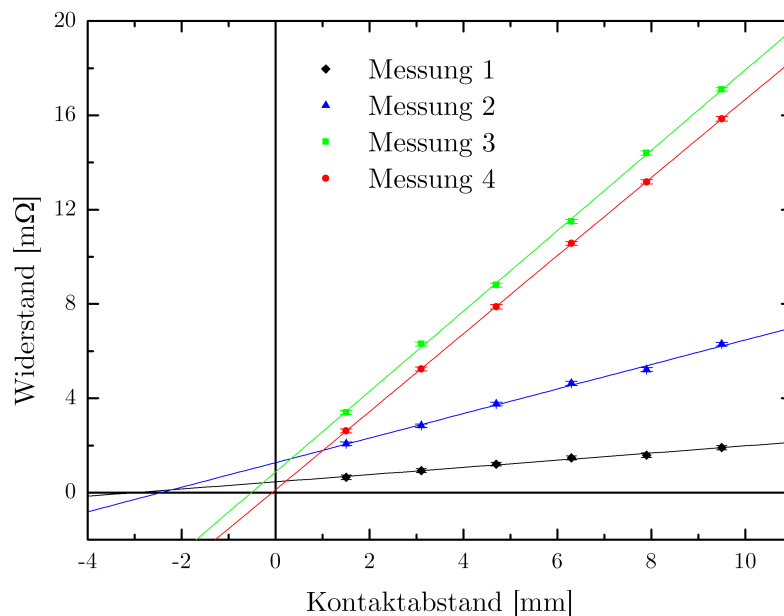
Probe	$W_c$ [mm]	$H$ [mm]	$R_{SH}$ [mΩ/□]	$R_c$ [mΩ]	$L_T$ [μm]	$\rho_c$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$R^2$
TGV078A	2,09	0,94	8,97	0,23	55	$2,66 \cdot 10^{-7}$	0,99916
TGV078B	1,03	0,91	8,35	0,76	94	$7,30 \cdot 10^{-7}$	0,99782
TGV081A	1,81	1,05	7,13	0,35	90	$5,71 \cdot 10^{-7}$	0,99695
TGV081B	1,03	1,04	7,77	1,04	138	$1,47 \cdot 10^{-6} *$	0,99977

\* Obwohl für die Transferlänge dieser TLM-Messung nur  $L_c > L_T$  und nicht  $L_c > 1,5L_T$  gilt, wurde die Berechnung des spezifischen Kontaktwiderstands mit Gl. 7.10 durchgeführt.

#### 7.4.4 Einfluss auf $\rho_c$ durch Veränderung der Probengeometrie und Silizidierung

Die Charakterisierungen der Probe TGV108 zeigen den Einfluss der Probengeometrie auf die TLM-Messungen. Die TLM-Probe TGV108 wurde nach der Strukturierung der Nickelschicht (Messung 1), nach dem Trennen der Probe (Messung 2) und nach dem Dünnschleifen (Messung 3) gemessen. Schließlich wurde die Probe bei 600 °C für 1 Std. getempert, um die Kontakte zu silizidieren (vgl. Abschnitt 6.4.1). Die TLM-Messung der silizidierten Probe (Messung 4) ist zusammen mit den TLM-Messungen 1–3 in Abb. 7.11 dargestellt.

Die Messergebnisse und der dazugehörige Zustand der TLM-Probe TGV108 sind in Tab. 7.3 aufgelistet. Der Einfluss der Probengeometrie zeigt sich am deutlichsten bei der Transferlänge und dem Schichtwiderstand. Die Transferlänge nimmt von Messung 1 zu Messung 4 stetig ab. Dass die Transferlänge von Messung 2 ( $H = 2,93 \text{ mm}$ ) größer ist als die Transferlänge von Messung 3 ( $H = 0,83 \text{ mm}$ ), deutet darauf hin, dass eine dicke Halbleiterschicht den Strom unterhalb des Kontakts weiter transportiert als eine dünne Halbleiterschicht. Dies lässt sich durch die Vorstellung des kurvenförmigen Stromflusses unterhalb der Kontakte nachvollziehen (vgl. Abb. 7.2). Dass die Transferlänge von Messung 1 ( $W_s \gg W_c$ ) größer ist als die Transferlänge von Messung 2 ( $W_s = W_c$ ), kann sich vermutlich durch den zusätzlichen lateralen Stromfluss um die Kontakte herum erklären lassen. Ein lateraler Stromfluss um die Kontakte ist bei  $W_s = W_c$  nicht möglich.



**Abb. 7.11** Widerstand in Abhängigkeit des Kontaktabstands für die TLM-Probe TGV108. Die Messungen wurden in unterschiedlichen Stadien der Probenpräparation durchgeführt.

**Tab. 7.3** Ergebnisse der TLM-Messungen der Probe TGV108. Die 4 Messungen wurden in unterschiedlichen Stadien der Probenpräparation durchgeführt.

Messung	Zustand der TLM-Probe	$R_{SH}$ [mΩ/□]	$R_c$ [mΩ]	$L_T$ [μm]	$\rho_c$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$R^2$
1	$H = 2,93$ mm; $W_s \gg W_c = 6$ mm	0,92	0,23	1510	$5,52 \cdot 10^{-6} *$	0,98679
2	$H = 2,93$ mm; $W_s = W_c = 2,13$ mm	1,11	0,60	1210	$5,11 \cdot 10^{-6} *$	0,99569
3	$H = 0,83$ mm; $W_s = W_c = 2,13$ mm	3,63	0,44	255	$2,36 \cdot 10^{-6}$	0,99958
4	$H = 0,83$ mm; $W_s = W_c = 2,13$ mm; silizidiert	3,52	0,06	74	$1,92 \cdot 10^{-7}$	0,99998

\* Da  $L_c \leq 0,5L_T$  ist, wird der spezifische Kontaktwiderstand in diesem Fall mit  $\rho_c = R_c L_c W_c$  berechnet (vgl. Gl. 7.7). Bei der TLM-Probe TGV108 beträgt die Länge der stromführenden Kontakte  $L_c = 400$  μm.

Durch das Dünnschleifen beträgt die Höhe der nk-Si-Schicht  $H$  in Messung 3 nur noch ca. 28 % der Höhe der nk-Si-Schicht in Messung 2. Dies erklärt die Zunahme des Schichtwiderstands  $R_{SH} = \rho/H$  um ca.  $(30\%)^{-1} = 3,33$ . Dass der Schichtwiderstand der 1. Messung geringer ist als der, der 2. Messung, lässt sich vermutlich ebenfalls durch den lateralen Stromfluss um die Kontakte erklären.

Bei der 1. und 2. Messungen ist  $L_c \leq 0,5L_T$ . Daher erfolgt die Berechnung von  $\rho_c$  nach Gl. 7.3 bzw. 7.7. Bei der 3. und 4. Messung gilt hingegen  $L_c \geq 1,5L_T$ , weshalb  $\rho_c$  in diesen Fällen mit Gl. 7.10 berechnet wird. Trotz der Veränderung der Probengeometrie liegen die gemessenen spezifischen Kontaktwiderstände der 1., 2. und 3. Messung alle in der gleichen Größenordnung. Dies spricht für die Validität der TLM-Messungen, auch wenn die tatsächliche Probengeometrie nur näherungsweise der idealen Probengeometrie ( $W_s = W_c$ ,  $H \rightarrow 0$ ) entspricht. Gleichwohl zeigt die stetige Zunahme des Bestimmtheitsmaß von Messung 1 zu Messung 3 eine höhere Signifikanz der Messungen an den TLM-Proben, welche nach der subtraktiven Strukturübertragung getrennt und dünn geschliffen worden sind.

Wie die 4. Messung zeigt, hat die Silizidierung der Kontakte eine deutliche Verbesserung der Kontakteigenschaften gebracht. Bei nahezu unverändertem Schichtwiderstand hat sich  $L_T$ ,  $R_c$  und  $\rho_c$  durch die Temperaturbehandlung signifikant verringert. Dabei ist auch das sehr hohe Bestimmtheitsmaß der 4. Messung zu beachten. Die 4. Messung zeigt somit, dass eine Silizidierung, zumindest beim NiB/nk-Si:B-System, den Kontaktwiderstand nicht erhöht, sondern verringert. Dies steht im Einklang mit der Diskussion über die Dotierstoffumordnung in Abschnitt 6.4. Da die Si:P-Nanopartikel ausschließlich zur Herstellung der TEG verwendet wur-

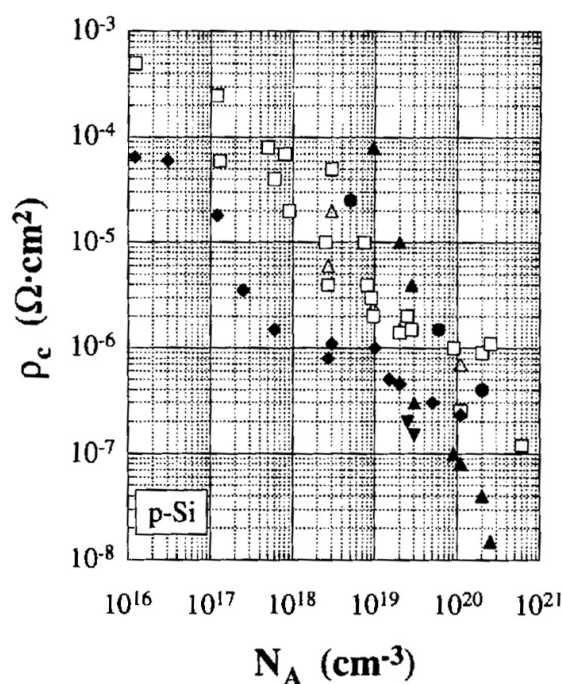
den, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine experimentellen Untersuchungen zur Silizidierung des NiP/nk-Si:P-Systems durchgeführt. Eine Überprüfung des Einflusses einer Silizidierung der Metallisierung zum nk-Si:P steht somit noch aus.

#### 7.4.5 Zusammenfassende Betrachtung der Messungen des spezifischen Kontaktwiderstands

Zur Messung des spezifischen Kontaktwiderstands der chemisch abgeschiedenen NiB-Legierung zum nk-Si:B wurden 4 TLM-Proben mit äquidistanten Kontakten und 4 TLM-Proben mit nicht äquidistanten Kontakten charakterisiert. Das hohe Bestimmtheitsmaß der 8 TLM-Messungen sowie die Ergebnisse zur Untersuchung des Einfluss der Probengeometrie zeigen, dass die Ergebnisse der Messungen trotz einer Probenhöhe von ca. 1 mm valide und signifikant sind. Da die durchschnittlich gemessenen spezifischen Kontaktwiderstände beider Strukturarten innerhalb ihrer Fehlergrenzen liegen, lässt sich kein signifikanter Einfluss durch den in Abschnitt 7.2.2 diskutierten Nachteil der TLM-Proben mit äquidistanten Kontakten feststellen.

In Abb. 7.12 sind die in Ref. [41] zusammengestellten spezifischen Kontaktwiderstände von  $p$ -Si in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration zu sehen. Im Bereich der Akzeptorendichte  $N_A \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  liegen die zusammengestellten spezifischen Kontaktwiderstände zwischen  $1 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ . Dies stimmt gut mit den gemessenen spezifischen Kontaktwiderständen von  $2 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  der TLM-Proben aus nk-Si:B, welche nominell mit ca.  $N_A \sim 7,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  dotiert sind, überein. Der durchschnittlich gemessene spezifische Kontaktwiderstand aller 8 TLM-Proben beträgt  $\rho_c = (1,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ . Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der spezifische Kontaktwiderstand typischer Metallisierungen von Solarzellen [199]. In Ref. [41] werden Metall-Halbleiter-Kontakte mit einem Kontaktwiderstand  $\rho_c < 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  als gute Kontakte bezeichnet. Unter Berücksichtigung dieser Wertung und der linear und hysteresefrei verlaufenden Strom-Spannungskennlinien lässt sich daher die Aussage treffen, dass die auf dem nk-Si:B chemisch abgeschiedene NiB-Legierung einen guten, Ohmschen Metall-Halbleiter-Kontakt mit sehr geringem Kontaktwiderstand erzeugt. Solche Kontakte sind eine notwendige Voraussetzung für den Bau thermoelektrischer Generatoren.

Der spezifische Kontaktwiderstand der Metallisierung des nk-Si:P wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, da aufgrund der nur sehr knapp verfügbaren Si:P-NP nur wenige nk-Si:P-Proben gesintert werden konnten. So wurden mit Ausnahme der nk-Si:P-Proben TGV017 und TGV148, welche thermoelektrisch charakterisiert wurden (siehe Abb. F.2 bzw. Abb. 8.15), alle nk-Si:P-Proben zur Herstellung der TEG verwendet.



**Abb. 7.12** Abhängigkeit des spezifischen Kontaktwiderstands zu *p*-Si von der Dotierstoffkonzentration (aus Ref. [41]).

Allerdings erlauben die elektrischen Charakterisierungen der gebauten TEG eine Aussage über die Qualität des Metallkontakts des *nk*-Si:P, da die TEG - je nach Substrat - 16, 64 oder 100 solcher Kontakte aufweisen. Aus den linearen Strom-Spannungs-Kennlinien der in Abschnitt 8.2 diskutierten TEG lässt sich somit ableiten, dass auch die Metallisierung des *nk*-Si:P einen Ohmschen Kontakt erzeugt.





# 8 Fügung und Messergebnisse der thermoelektrischen Generatoren

## 8.1 Fügen der nk-Si-Schenkel zu einem TEG

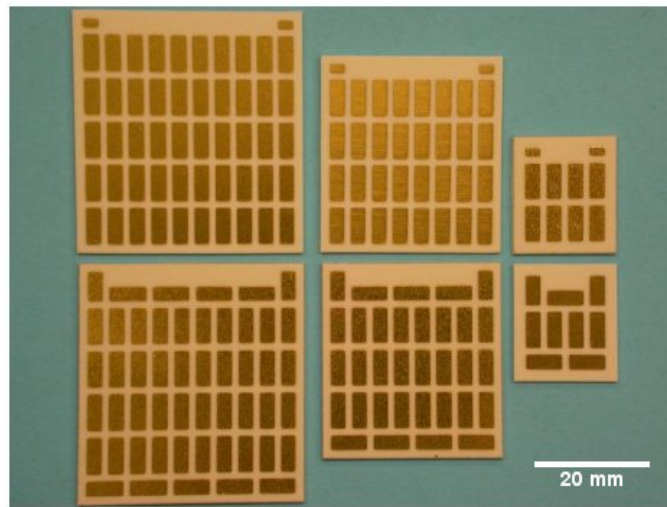
Der Zusammenbau der TEG erfolgte in Zusammenarbeit und maßgeblich durch die Gesellschaft für Schweißtechnik International (GSI) mbH, Niederlassung Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt (SLV) in Duisburg. Die TEG wurden nach dem konventionellen TEG-Design, wie es in Abb. 2.5 zu sehen ist, gefertigt. Dabei werden die nk-Si-Schenkel zwischen zwei planparallele Substrate eingefasst. Das Verbinden der metallisierten nk-Si-Schenkeln mit den Substraten erfolgte mit einer speziellen Sinterpaste.

### 8.1.1 Substrate für den Zusammenbau der TEG

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substrate für den Zusammenbau der TEG bestehen aus metallisierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken, welche von der Firma *CeramTec GmbH* bezogen wurden. Zur Metallisierung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken setzte die Firma *CeramTec GmbH* die „Direct Bonded Copper“ (DBC)<sup>1</sup> Technologie ein. Hierbei wird eine oxidierte Kupferfolie auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platten gelegt und oberhalb der eutektischen Temperatur von  $T = 1065^\circ\text{C}$  ausgeheizt [200]. Dabei benetzt die entstehende eutektische Cu-Cu<sub>2</sub>O-Schmelze die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik [200]. Dies erzeugt eine sehr haftfeste Verbindung, welche bis zum Schmelzpunkt von reinem Kupfer ( $T_m = 1083^\circ\text{C}$ ) temperaturstabil ist [200]. Durch konventionellen Siebdruck mit Fotolack, Belichten und Differenzätzen wird die Leiterstruktur auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik erzeugt [200]. Anschließend wird die herausgeätzte Leiterstruktur chemisch vernickelt und vergoldet. Die Leiterstrukturen sind spiegelbildlich auf beiden Seiten der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik aufgebracht, um eine gleichmäßige Ausdehnung bei hohen Temperaturen sicher zu stellen. Somit soll eine Krümmung der DBC-Substrate aufgrund thermischer Ausdehnung und eine damit einhergehende Delamination der nk-Si-Schenkel bei hohen Temperaturen verhindert werden. Im Anschluss an die Strukturübertragung werden die DBC-Substrate chemisch vernickelt und vergoldet [200]. Dies erzeugt eine über einen langen Zeitraum lötfähige Oberfläche [200].

---

<sup>1</sup>Es wird auch die Bezeichnung DCB für „Direct Copper Bonding“ verwendet.



**Abb. 8.1** DBC-Substrate auf Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik. Die Substrate sind geeignet um TEG mit 100, 64 und 16 Schenkeln herzustellen (von links nach rechts, aus Ref. [200]).

In Abb. 8.1 sind die DBC-Substrate gezeigt, welche für den Bau der TEG verwendet werden. Die einzelnen Metallbrücken der DBC-Substrate haben eine Fläche von  $2,5 \times 6,5 \text{ mm}$ , weswegen die nk-Si-Schenkel mit einer Querschnittsfläche von  $1,9 \times 1,9 \text{ mm}$  gefertigt werden. Somit lassen sich möglichst vollflächige Verbindungen mit hinreichenden Toleranzen erreichen. Die Substrate sind geeignet, um TEG mit 100, 64 und 16 Schenkeln herzustellen.

### 8.1.2 Silbersintern der nk-Si-Schenkel mit den DBC-Substraten

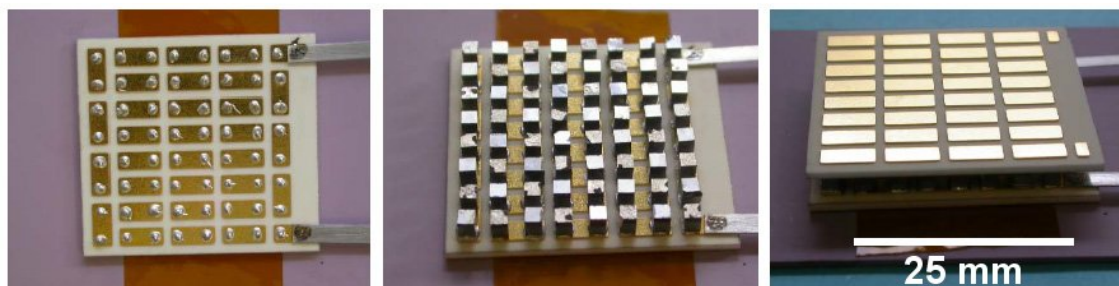
Zum Verbinden der nk-Si-Schenkel mit den DBC-Substraten wurden von der SLV das Weich- und Hartlöten mit verschiedenen Loten sowie das Silbersintern mit speziellen Silbersinterpasten der Firma *Heraeus GmbH* untersucht. Die Silbersintertechnologie eignet sich sehr gut als Verbindungstechnologie für die Leistungselektronik, insbesondere für Verbindungen zu DBC-Substraten. So hat sich auch bei den Untersuchungen der SLV herausgestellt, dass sich die Silbersintertechnologie besser zum Fügen der TEG eignet als die untersuchten Lötmethoden [200]. Daher wird im Folgenden ausschließlich auf das Silbersintern eingegangen.

Die Sintertechnologie auf Basis metallorganischer Nanopartikel wurde im Jahr 2005 entwickelt und stellt eine praktische Anwendung der Nanotechnologie dar [201]. Die organische Hülle der in Ref. [201] vorgestellten Silber-Nanopartikel zersetzt sich bei ca.  $200^\circ\text{C}$  mittels einer Oxidationsreaktion. Folglich werden die Silber-Nanopartikel frei und können mit anderen Partikeln und den metallischen Verbindungsflächen reagieren. Aufgrund ihrer geringen Größe von ca.  $11 \text{ nm}$  weisen die

Silber-Nanopartikel eine sehr hohe Oberflächenenergie und eine signifikante Reduktion des Schmelzpunkts und der Sintertemperatur auf. Dadurch sintern die Partikel nach der Zersetzung der organischen Hülle bei 200 °C sehr effektiv zusammen und gehen dabei besonders stabile stoffschlüssige Verbindungen zu den metallischen Verbindungsflächen ein [201]. Da sich die organische Hülle der Silber-Nanopartikel über eine Oxidationsreaktion zersetzt, kommt es bei der Zersetzung zu einer Auflösung der nativen Oxidschicht auf den metallischen Verbindungsflächen [201]. Dies stellt einen weiteren Vorteil der silberorganischen Kern-Schale-Nanopartikel dar. Grundsätzlich lassen sich Metall-Metall-Verbindungen mit den silberorganischen Kern-Schale-Nanopartikeln besser herstellen, als mit ca. 100 nm großen, anorganischen Silber-Nanopartikeln [201]. Weiterhin zeigen die mit den silberorganischen Kern-Schale-Nanopartikeln gesinterten Verbindungen eine besonders hohe Stabilität bei Beanspruchung auf Scherung [201].

Zum Sintern der DBC-Substrate mit den metallisierten *nk-Si*-Schenkeln wurden die auf silberorganischen Kern-Schale-Nanopartikeln basierenden Silbersinterpasten *LTS-131* und *LTS-295* der *Heraeus GmbH* angewandt. Vor Applikation der Sinterpasten wurden die metallischen Oberflächen der Fügepartner (DBC-Substrat und *nk-Si*-Schenkel) mit 2500er Schleifpapier angeschliffen und in Aceton gereinigt [200]. Im Anschluss wurde die jeweilige Sinterpaste auf das DBC-Substrat dosiert und dieses mit *nk-Si*-Schenkeln bestückt. Die Abmessungen der metallisierten *nk-Si*-Schenkel, welche in Abb. 6.12 dargestellt sind, betragen:  $1,9 \times 1,9 \times 2,7$  mm. Nach der Bestückung wird wieder die Sinterpaste dosiert und der TEG mit dem oberen Substrat vervollständigt (siehe Abb. 8.2). Schließlich werden die TEG in einem Trockenschrank an Luft gesintert, wobei die TEG mit einem Gewicht beschwert werden. Der dadurch aufgebaute Druck beim Sintern betrug für die in Abschnitt 8.2 untersuchten TEG 44–54 kPa. Die Sinterungen wurden bei 300 °C für 45–90 Min. durchgeführt. Die Parameter zur Herstellung der in Abschnitt 8.2 untersuchten TEG sind in Anhang L tabellarisiert.

Das Silbersintern hat sich insgesamt als sehr anwenderfreundlich und prozesssicher herausgestellt [200]. Einen großen Vorteil bietet insbesondere die relativ niedrige Sintertemperatur von 300 °C, wobei die gesinterte Silberschicht theoretisch



**Abb. 8.2** Von links nach rechts: DBC-Substrat mit applizierter Silbersinterpaste, bestücktes DBC-Substrat, vervollständigter TEG (aus Ref. [200]).

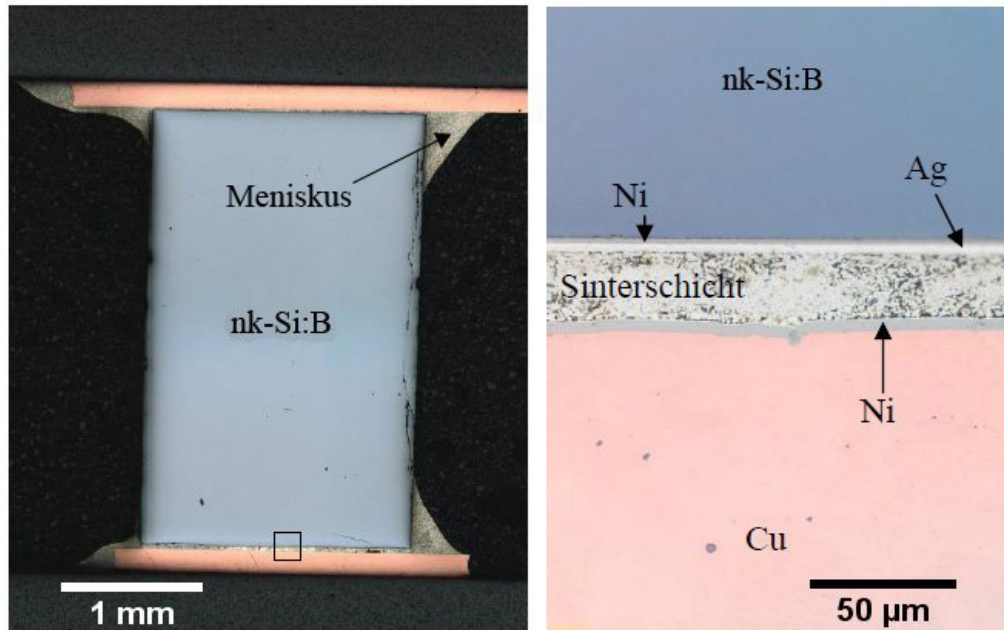
bis zum Schmelzpunkt von reinem Silber ( $T_m = 962^\circ\text{C}$ ) stabil ist [200]. Die in Abb. 8.2 erkennbaren Zuleitungen der TEG bestehen aus Nickel-Streifen, welche mittels Laserschweißen an die DBC-Substrate geschweißt worden sind. Auch das Laserschweißen der Zuleitungen gestaltete sich als anwenderfreundlich und prozesssicher [200].

### 8.1.3 Metallographische Untersuchungen der Verbindungen

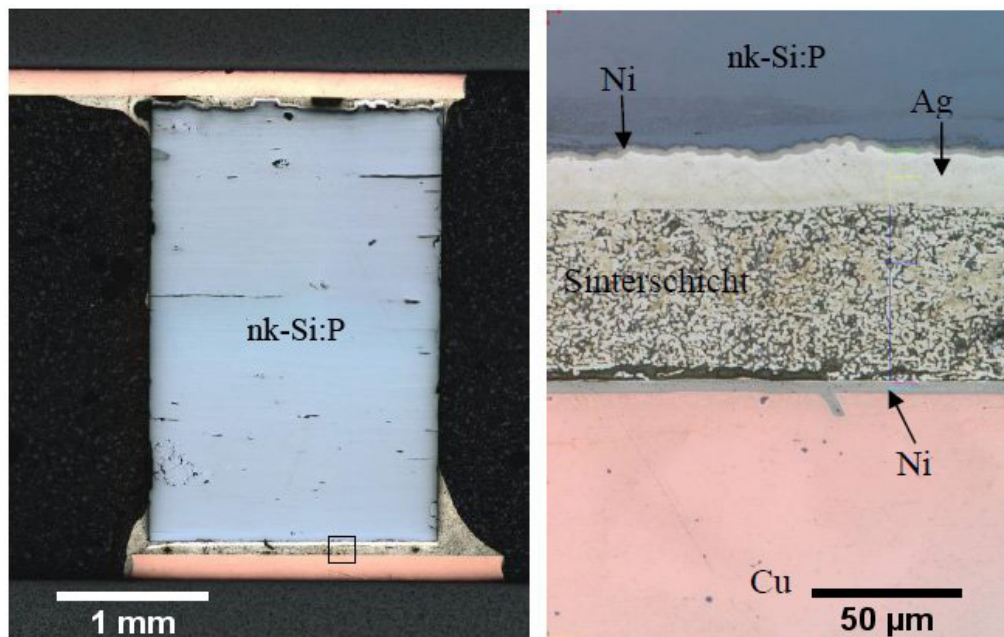
Die mit der Sinterpaste *LTS-131* gesinterten Verbindungen der nk-Si-Schenkel zu den DBC-Substraten wurden metallographisch von der SLV untersucht. Dazu wurde ein TEG mit 16 Schenkeln mit einem metallographischen Schliff präpariert und mikroskopisch untersucht. In Abb. 8.3 und 8.4 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung gezeigt. Deutlich ist die Ausbildung von Löt- bzw. Sintermenisken erkennbar, was für eine gute Verbindung spricht. In Abb. 8.3 ist die Verbindung zu einem nk-Si:B-Schenkel gezeigt, wobei eine dichte, homogene Mikrostruktur des nk-Si:B erkennbar ist. Die Sinterschicht zwischen dem DBC-Substrat und der nk-Si:B Metallisierung ist ca.  $22\mu\text{m}$  dick, gleichmäßig und leicht porös.

In Abb. 8.4 ist die Verbindung zu einem nk-Si:P-Schenkel gezeigt, wobei eine inhomogene und poröse Mikrostruktur des nk-Si:P erkennbar ist. Die quer verlaufenden Poren haben ihren Ursprung im Stromsinterprozess und sind typisch für nk-Si:P-Proben. Eventuell lässt sich die Entstehung der Poren mit dem von Schwesig *et al.* [202] vorgeschlagen Modell des Stromsinterns erklären. Bei dem Modell wird davon ausgegangen, dass sich die Poren beim Stromsintern senkrecht zur Stromrichtung ausbreiten und zusammenschließen. Dennoch ist der Grund für den Unterschied in der Mikrostruktur des nk-Si:P und des nk-Si:B derzeit unklar.

Die Sinterschicht zwischen dem DBC-Substrat und der Metallisierung des nk-Si:P ist mit ca.  $60\mu\text{m}$  fast drei mal so dick wie die Sinterschicht zwischen dem DBC-Substrat und dem nk-Si:B-Schenkel. Dies lässt den Schluss zu, dass der nk-Si:B-Schenkel etwas höher ist als der nk-Si:P-Schenkel [200]. Dem entsprechend ist die Sinterschicht zwischen dem DBC-Substrat und dem nk-Si:P-Schenkel auch deutlich poröser. Trotz der hohen Porosität der Sinterschicht ist die Verbindung der Sinterschicht zu der galvanisch abgeschiedenen Silberschicht der nk-Si Metallisierung bemerkenswert gut. Hierbei ist anzumerken, dass die galvanisch abgeschiedene Silberschicht des nk-Si:P-Schenkel deutlich dicker ist als die des nk-Si:B-Schenkel, wobei eine dicke galvanische Silberschicht gut für den Fügeprozess ist [200]. Im Gegensatz zur Verbindung der Sinterschicht mit der galvanisch abgeschiedenen Silberschicht, ist die Verbindung der Sinterschicht zu der chemisch abgeschiedenen Goldschicht der DBC-Substrate mangelhaft. Die erkennbaren Spalten bei dieser Verbindung erhöhen den Innenwiderstand des TEG und verringern die thermische Ankopplung des Schenkels an das DBC-Substrat, was sich negativ auf die Effizienz des TEG auswirkt.



**Abb. 8.3** Metallographische Untersuchung der Sinterschicht zwischen DBC-Substrat und nk-Si:B Metallisierung. Das schwarze Rechteck in der Großaufnahme (links) zeigt den vergrößerten Bereich (rechts). Die Sinterschicht hat einen guten Kontakt zu den Fügepartnern und ist leicht porös (aus Ref. [200]).



**Abb. 8.4** Metallographische Untersuchung der Sinterschicht zwischen DBC-Substrat und nk-Si:P Metallisierung. Das schwarze Rechteck in der Großaufnahme (links) zeigt den vergrößerten Bereich (rechts). Die Sinterschicht ist stark porös und die Verbindung zwischen der Silbersinterschicht und der chemisch abgeschiedenen Goldschicht der DBC-Substrate ist mangelhaft (aus Ref. [200]).

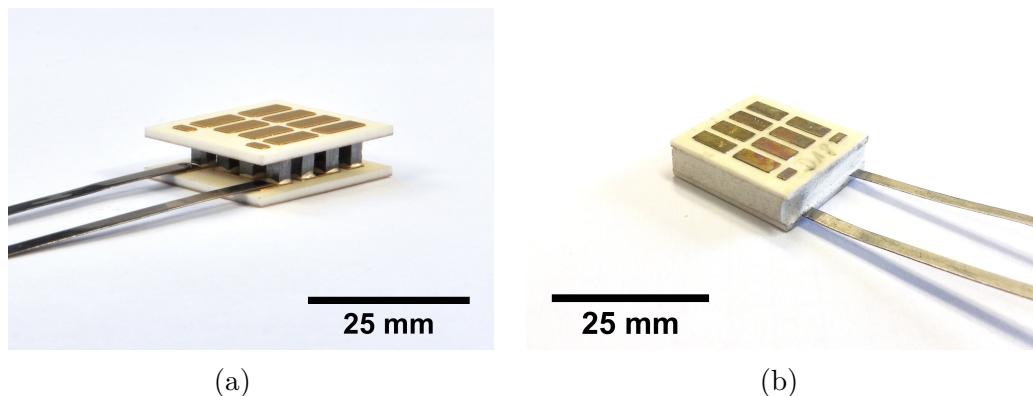


Dass die Silbersinterschicht geringe Höhenunterschiede der nk-Si-Schenkel ausgleicht ist prinzipiell als Vorteil zu werten, wobei der maximal zulässige Höhenunterschied noch nicht spezifiziert worden ist [200]. Zudem wird die Porosität der Silbersinterschicht neben dem Höhenunterschied der nk-Si-Schenkel auch durch die Parameter Sintertemperatur, -zeit und Druck beeinflusst [200]. Dabei zeigen Sinterschichten mit geringen Porositäten geringe Temperaturwechselfestigkeiten [200], so dass es eventuell eine optimale Porosität bei einem Kompromiss zwischen Temperaturwechselfestigkeit und Effizienz der TEG gibt.

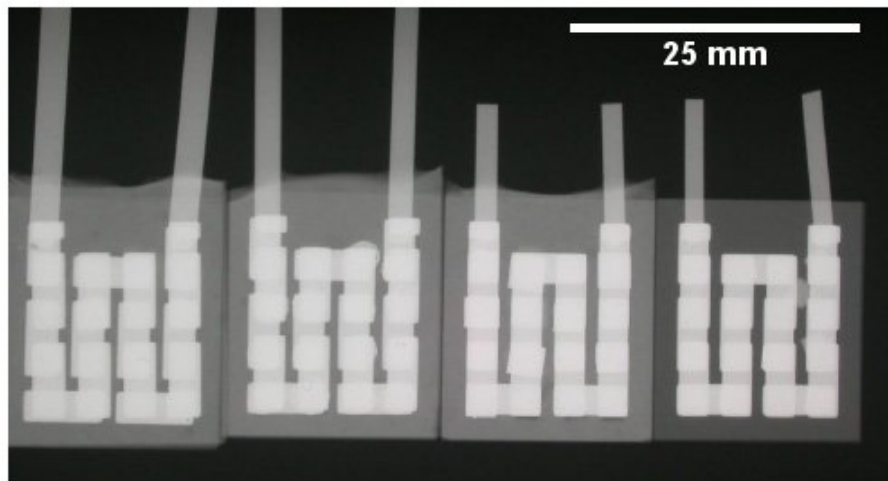
### 8.1.4 Abdichtung der TEG

Um die nk-Si-Schenkel vor äußeren Umwelteinflüssen zu schützen, wurden von der SLV diverse Versuche zur Abdichtung der TEG durchgeführt. Dazu wurden einige TEG mit keramischen Vergussmassen ausgefüllt bzw. abgedichtet. Zum Einsatz kamen dabei die Vergussmassen *Cotronics 740* und *Resbond 940HT* der Firma *Polytec GmbH*, wobei sich die Vergussmasse *Cotronics 740* als ungeeignet erwiesen hat [200]. Mit der Vergussmasse *Resbond 940HT* konnten hingegen einige TEG erfolgreich abgedichtet werden [200].

Die Vergussmasse *Resbond 940HT* wird aus einem Ansatz aus flüssigem Binder und Pulver auf der Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zusammengemischt. Dabei wurde ein Mischungsverhältnis von Pulver:Binder = 10:5,6 von der SLV als geeignet eingestuft, um eine gering viskose Masse zu erhalten, mit welcher die TEG mit hohem Füllgrad ausgefüllt werden können [200]. Die Masse härtet nach 2 Std. aus und ist anschließend bis 1520 °C temperaturbeständig [200]. In Abb. 8.5(b) ist ein TEG mit 16 Schenkeln gezeigt, welcher mit der Vergussmasse *Resbond 940HT* abgedichtet worden ist.



**Abb. 8.5** (a) Mit der Silbersintertechnologie hergestellter TEG mit 16 Schenkeln ohne Abdichtung. (b) Mit Hartlötungen hergestellter TEG mit 16 Schenkeln mit Abdichtung. Die Abdichtung besteht aus der keramischen Vergussmasse *Resbond 940HT* der Firma *Polytec GmbH*.



**Abb. 8.6** Röntgenaufnahme der TEG D25, D18, D10 und DXX, welche mittels Hartlöten hergestellt wurden (von links nach rechts). Die TEG D25, D18 und D10 sind mit der keramischen Vergussmasse *Resbond 940HT* der Firma *Polytec GmbH* ausgefüllt. Der TEG DXX (ganz rechts) enthält keine Vergussmasse (aus Ref. [200]).

Zum Vergleich ist in Abb. 8.5(a) ein TEG mit 16 Schenkeln ohne Vergussmasse gezeigt.

In Abb. 8.6 ist eine Röntgenaufnahme von drei abgedichteten und einem nicht abgedichteten TEG zu sehen. Die Röntgenaufnahme wurde von der SLV durchgeführt, um mögliche Fehler oder Poren im Inneren der abgedichteten TEG zerstörungsfrei zu untersuchen. Der gleichmäßig hellgraue Kontrast innerhalb der abgedichteten TEG lässt die Vermutung zu, dass die Abdichtung keine signifikanten Fehler oder Poren aufweist [200]. Diese Aussage gilt allerdings nur für die Bereiche, welche sich nicht unterhalb der Metallbrücken befinden. Über die Bereiche unterhalb der Metallbrücken kann anhand dieser Röntgenaufnahme keine Aussage zur Porosität der Abdichtung getroffen werden.

Die Röntgenaufnahme ermöglicht auch eine Überprüfung der Position der nk-Si-Schenkel relativ zu den Metallbrücken. Dabei ist besonders auffällig, dass einige nk-Si-Schenkel des TEG D25 (ganz links) nicht vollständig auf den Metallbrücken sitzen. Das heißt, dass einige nk-Si-Schenkel nur teilweise mit den Metallbrücken verbunden sind. Dies erhöht den elektrischen Kontaktwiderstand und verringert die thermische Ankopplung der nk-Si-Schenkel erheblich. Die Fügung der TEG sollte daher zukünftig so angepasst werden, dass die nk-Si-Schenkel stets vollständigen Kontakt zu den Metallbrücken haben.

Die thermoelektrische Charakterisierung der abgedichteten TEG ist bisher nicht erfolgt und stet noch aus. Hierbei ist allerdings anzumerken, dass die Vergussmasse *Resbond 940HT* laut Hersteller eine nicht zu vernachlässigende Wärmeleitfähigkeit von ca.  $2,1 \text{ W/mK}$  besitzt, so dass die Vergussmasse wie eine thermische Parallelschaltung zum nk-Si wirken kann, was zu einer deutlichen Verringerung der Effizienz

führen könnte. Da Silizium auch bei hohen Temperaturen sehr beständig ist und nur an der Oberfläche oxidiert, ist es jedoch fraglich, ob eine Abdichtung überhaupt erforderlich ist.

## 8.2 Diskussion der thermoelektrischen Charakterisierung der TEG

Im Folgenden werden die thermoelektrischen Untersuchungen von zwei TEG mit 16 Schenkeln, zwei TEG mit 64 Schenkeln und einem TEG mit 100 Schenkeln gezeigt. Die Parameter zur Herstellung dieser TEG befinden sich in Anhang L. Die Ergebnisse sind nach der Art der Charakterisierung (siehe Abschnitt 4.2) unterteilt.

### 8.2.1 Charakterisierungen mit dem Teststand am IUTA

Mit dem Teststand am IUTA wurden die TEG E5 (16 Schenkel) und E6 (64 Schenkel) charakterisiert.

#### Untersuchung des TEG E5 (16 Schenkel)

Für die elektrisch abgebende Leistung  $P$  eines TEG gilt generell:

$$P = U \cdot I = \frac{U^2}{R} \approx \frac{(\alpha_{\text{TEG}}(T) \cdot \Delta T)^2}{R}. \quad (8.1)$$

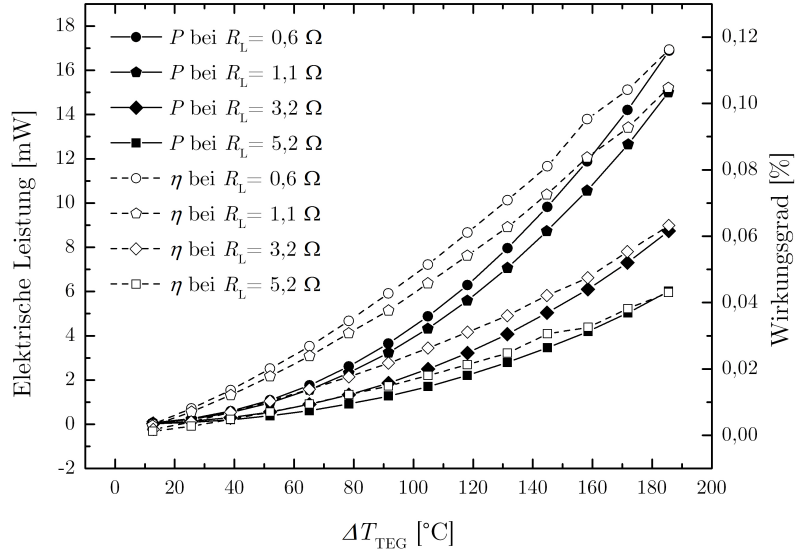
Hierbei ist  $\alpha_{\text{TEG}}(T)$  der effektive, temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient des TEG. In Abb. 8.7 ist die elektrisch abgegebene Leistung und der Wirkungsgrad des TEG E5 in Abhängigkeit der am TEG anliegenden Temperaturdifferenz gezeigt. Die Legende gibt an, welche Lastwiderstände bei der jeweiligen Messung angeschlossen waren. Eine Anpassung an die in Abhängigkeit des Lastwiderstands unterschiedlichen Verläufe der Leistung mit der Funktion

$$P(\Delta T) = a \cdot (\Delta T)^x \quad (8.2)$$

ergibt  $2,15 < x < 2,20$ , wobei  $a$  und  $x$  freie Parameter zur Anpassung sind. Somit steigt die Leistung des TEG erwartungsgemäß ungefähr proportional zu  $(\Delta T)^2$ .

Bei  $T_h = 258^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 72^\circ\text{C}$  und  $R_L = 0,6\,\Omega$  hat der TEG eine maximale Leistung von ca. 17 mW. Die mittlere Temperatur des TEG beträgt dabei ca.  $\bar{T}_{\text{TEG}} = 165^\circ\text{C}$





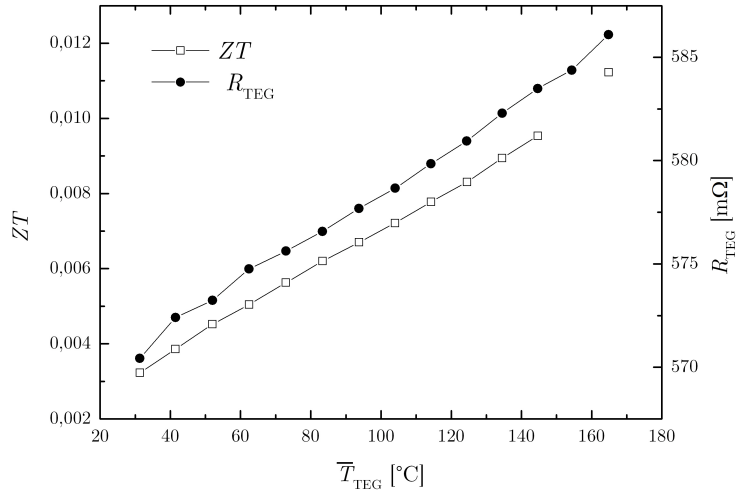
**Abb. 8.7** Elektrische Leistung und Wirkungsgrad des TEG E5 (16 Schenkel) in Abhängigkeit der am TEG anliegenden Temperaturdifferenz. Die Messungen wurden mit dem Teststand am IUTA mit verschiedenen Lastwiderständen (siehe Legende) durchgeführt.

und der Innenwiderstand ca.  $R_{\text{TEG}} = 0,59 \Omega$  (siehe Abb. 8.8). Insofern gilt bei diesen Bedingungen  $R_L \approx R_{\text{TEG}}$ , was einer Leistungsanpassung entspricht. Zudem hat der TEG bei diesen Bedingungen auch seinen maximalen Wirkungsgrad von ca.  $\eta = 0,12\%$ . Dies erscheint auf den ersten Blick widersprüchlich, lässt sich jedoch mit der sehr geringen Effizienz des TEG erklären. Wenn der zugeführte Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{zu}}$  sehr viel größer als die elektrisch abgegebene Leistung  $P$  bzw. der abgeführte Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{ab}}$  sehr viel größer ist als  $P$ , gilt:

$$\eta = \frac{P}{\dot{Q}_{\text{zu}}} = \frac{P}{\dot{Q}_{\text{ab}} + P} \xrightarrow{\dot{Q}_{\text{ab}} \gg P} \frac{P}{\dot{Q}_{\text{ab}}}. \quad (8.3)$$

In diesem Fall ist der Wirkungsgrad dann maximal, wenn die elektrisch abgegebene Leistung am größten ist, was wiederum der Fall ist, wenn der TEG bei Leistungsanpassung ( $R_L = R_{\text{TEG}}$ ) betrieben wird. Bei der maximal gemessenen Leistung von 17 mW bei  $\Delta T = 186 \text{ K}$  beträgt die Flächenleistungsdichte bezogen auf die Gesamtfläche des TEG ca.  $45 \text{ W/m}^2$ . Bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials beträgt die Flächenleistungsdichte ca.  $290 \text{ W/m}^2$ .

In Abb. 8.8 ist die mittels Gl. 4.11 abgeschätzte thermoelektrische Gütezahl  $ZT$  zusammen mit dem Innenwiderstand in Abhängigkeit der mittleren Temperatur des TEG dargestellt. Der Innenwiderstand nimmt ungefähr linear mit der mittleren Temperatur zu, was typisch für Ohmsche Leiter ist und auf die zunehmende Streuung der Ladungsträger mit akustischen Phononen zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 5.1). Die thermoelektrische Gütezahl des TEG beträgt bei  $\bar{T}_{\text{TEG}} = 165^\circ \text{C}$  ca. 0,011. Dies



**Abb. 8.8**  $ZT$  und Innenwiderstand des TEG E5 in Abhängigkeit der mittleren Temperatur des TEG. Die Messungen wurden mit dem Teststand am IUTA durchgeführt.

entspricht ungefähr 1/3 des  $zT$ -Werts typischer nk-Si:B-Proben bei dieser Temperatur (vgl. Abschnitt 5.2).

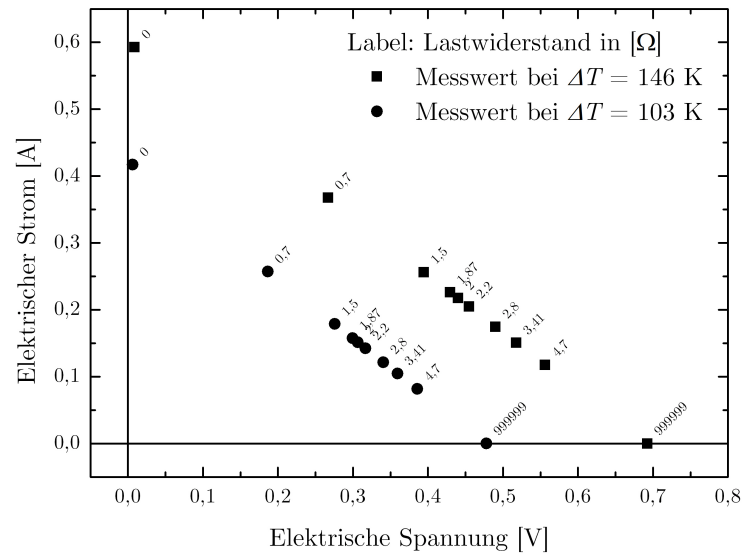
### Charakterisierung des TEG E6 (64 Schenkel)

In Abb. 8.9 sind zwei Strom-Spannungs-Kennlinien des TEG E6 (64 Schenkel, siehe Abb. 2.5(a)) bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen gezeigt. Die Kennlinien verlaufen linear, wie es typisch für eine reale lineare Spannungsquelle mit angeschlossenem Lastwiderstand ist. Bei der maximalen Temperaturdifferenz von 146 K beträgt der Kurzschlussstrom ca. 0,59 A, die Leerlaufspannung ca.  $U_{\text{oc}} = 0,69 \text{ V}$  und der Innenwiderstand des TEG ca.  $R_{\text{TEG}} = 1,2 \Omega$ . Damit berechnet sich die maximale Leistung des TEG bei Leistungsanpassung zu

$$P_{\text{max}} = \frac{U_{\text{oc}}}{4R_{\text{TEG}}} = \frac{0,69 \text{ V}}{4 \cdot 1,2 \Omega} \approx 144 \text{ mW}. \quad (8.4)$$

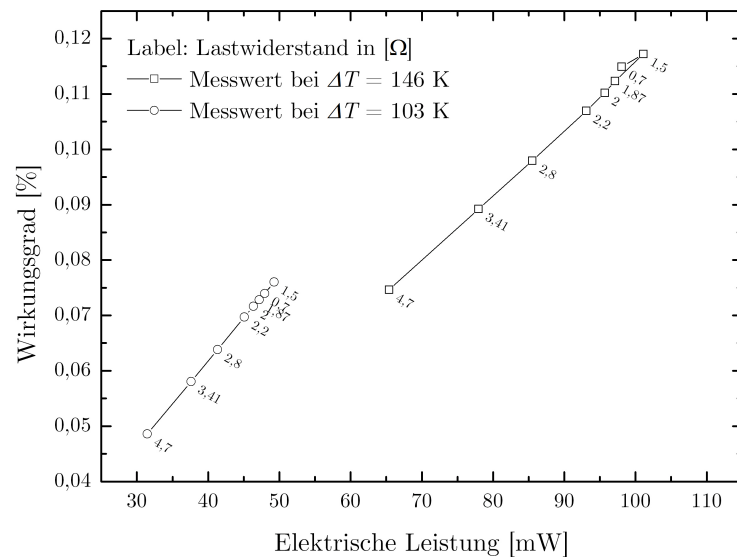
Die Flächenleistungsdichte beträgt bei dieser Leistung ca.  $620 \text{ W/m}^2$  (bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials). Zum Vergleich: Der in Ref. [71] präsentierte und aktuell vermutlich beste TEG auf der Basis von Halb-Heusler-Verbindungen weist bei  $\Delta T = 186 \text{ K}$  eine maximale Flächenleistungsdichte von ca.  $3920 \text{ W/m}^2$  auf (bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials). Der in Ref. [73] präsentierte TEG auf der Basis der Heusler-Verbindung  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  weist bei  $\Delta T = 180 \text{ K}$  eine maximale Flächenleistungsdichte von ca.  $680 \text{ W/m}^2$  auf (bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials).

In Abb. 8.10 ist der Wirkungsgrad des TEG E6 in Abhängigkeit der elektrischen

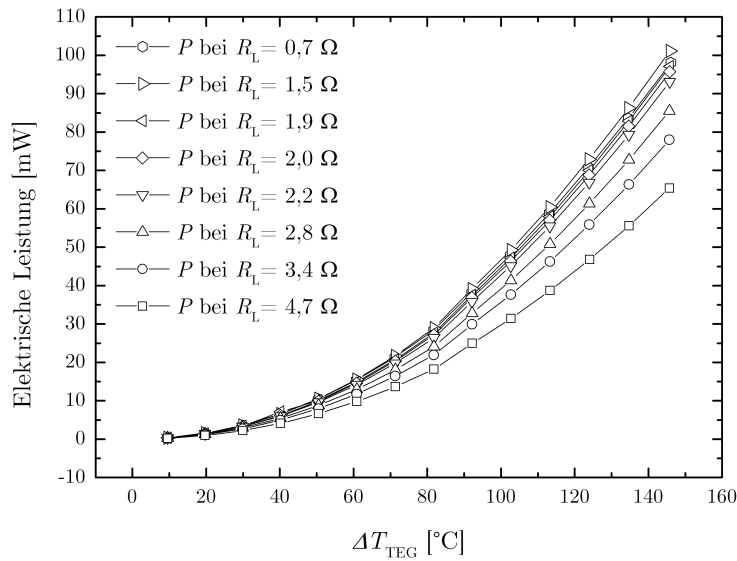


**Abb. 8.9** Strom-Spannungs-Kennlinien des TEG E6 (64 Schenkel) bei zwei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen (siehe Legende). Die Beschriftungen an den Messpunkten (Label) zeigen die jeweils angeschlossenen Lastwiderstände. Die Messungen wurden mit dem Teststand am IUTA durchgeführt.

Leistung gezeigt. Wie zuvor, tritt der maximale Wirkungsgrad bei der maximalen Leistung des TEG auf, weswegen der Verlauf ungefähr linear ist (siehe Gl. 8.3). Mit der maximalen Leistung  $P_{\max} = 144 \text{ mW}$  lässt sich somit der maximale Wir-



**Abb. 8.10** Wirkungsgrad in Abhängigkeit der elektrischen Leistung des TEG E6 (64 Schenkel). Die Beschriftungen an den Messpunkten (Label) zeigen die jeweils angeschlossenen Lastwiderstände. Die Messungen wurden mit dem Teststand am IUTA durchgeführt.



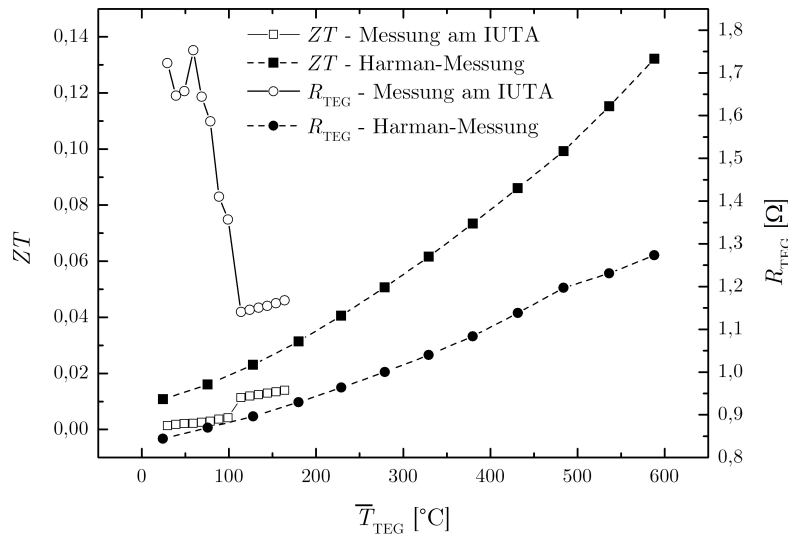
**Abb. 8.11** Elektrisch abgegebene Leistung des TEG E6 (64 Schenkel) in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz. Die Messungen wurden mit dem Teststand am IUTA mit verschiedenen Lastwiderständen (siehe Legende) durchgeführt.

kungsgrad  $\eta_{\max}$  des TEG bei  $T_h = 240^\circ\text{C}$  und  $T_k = 90^\circ\text{C}$  zu ca. 0,17% abschätzen.

Die elektrische Leistung des TEG E6 ist in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz für unterschiedliche Lastwiderstände in Abb. 8.11 gezeigt. Die gemessenen Leistungen steigen, wie bei der Messung des TEG E5, ungefähr proportional zu  $(\Delta T)^2$ .

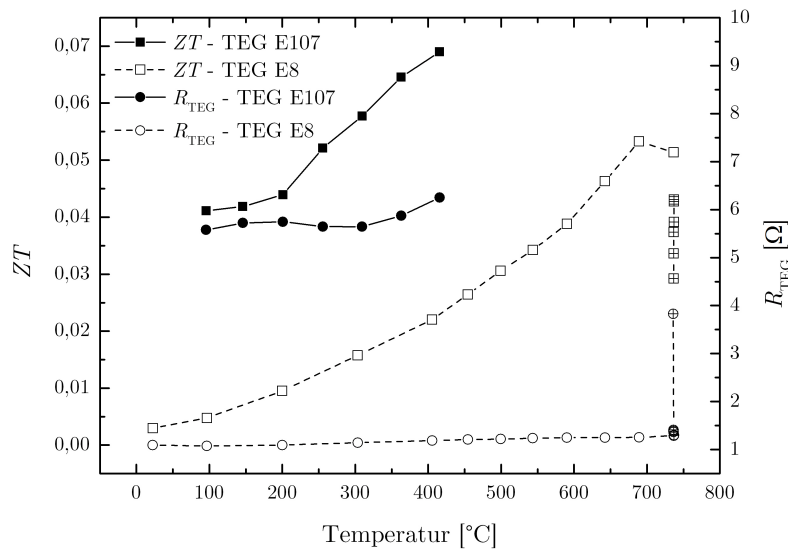
## 8.2.2 Ergebnisse der Harman-Messungen

Die thermoelektrische Gütezahl und der Innenwiderstand des bereits diskutierten TEG E6 (64 Schenkel) sind nicht nur mit dem Teststand am IUTA, sondern auch mit der Harman-Methode gemessen worden (siehe Abb. 8.12). Aus dem Vergleich geht hervor, dass  $ZT$  durch die Messung mit dem Teststand am IUTA unterschätzt wird. Die Messung am IUTA wurde an zwei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt, wobei die Unterbrechung der Messung an der Diskontinuität bei ca.  $100^\circ\text{C}$  zu erkennen ist. Zudem weist die Messung am ersten Tag offensichtliche Mängel auf, wie anhand der Streuung des gemessenen Innenwiderstands zu sehen ist. Der mit der Harman-Methode bis ca.  $600^\circ\text{C}$  gemessene Widerstand des TEG zeigt ein Ohmsches Verhalten und steigt ungefähr linear mit der Temperatur. Bei  $590^\circ\text{C}$  weist der TEG E6 (64 Schenkel) ein  $ZT$  von 0,13 auf. Dies ist der höchste  $ZT$ -Wert der in dieser Arbeit untersuchten TEG. Zum Vergleich: Der aktuell vermutlich beste TEG auf der Basis von Halb-Heusler Verbindungen weist bei  $\bar{T}_{\text{TEG}} = 270^\circ\text{C}$  ein  $ZT$  von ca. 0,44 auf [71].

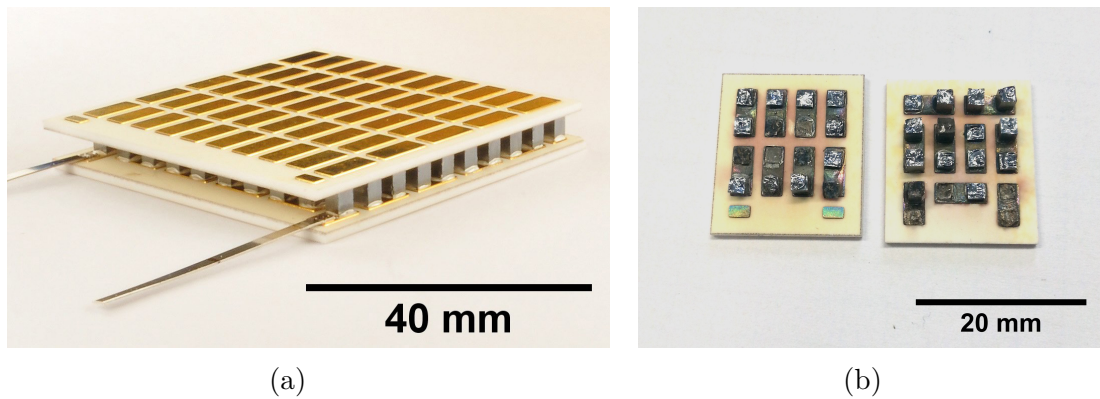


**Abb. 8.12** Thermoelektrische Gütezahl und Innenwiderstand des TEG E6 (64 Schenkel) in Abhängigkeit der mittleren Temperatur. Die Messungen wurden sowohl mit dem Teststand am IUTA, als auch mit der Harman-Methode durchgeführt (siehe Legende).

In Abb. 8.13 sind die  $ZT$ -Werte und der Widerstand der TEG E8 (16 Schenkel) und E107 (100 Schenkel, siehe Abb. 8.14(a)) gezeigt. Die Harman-Messung des TEG E107 (100 Schenkel) wurde bis  $415^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, wobei der  $ZT$ -Wert des TEG bei dieser



**Abb. 8.13** Thermoelektrische Gütezahl und Innenwiderstand der TEG E8 (16 Schenkel) und E107 (100 Schenkel) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messungen wurden mit der Harman-Methode durchgeführt, wobei die Messung des TEG E8 (16 Schenkel) bei ca.  $740^{\circ}\text{C}$  transient fortgesetzt wurde. Dabei wurde alle 10 Min. eine Harman-Messung durchgeführt. Die transient aufgenommen Messerwerte sind durch Kreuze in den offenen Symbolen gekennzeichnet.



**Abb. 8.14** (a) TEG E107 mit 100 Schenkeln. (b) Defekter TEG E8 (16 Schenkel), welcher bei der in Abb. 8.13 gezeigten Harman-Messung bei ca. 740 °C zerstört wurde.

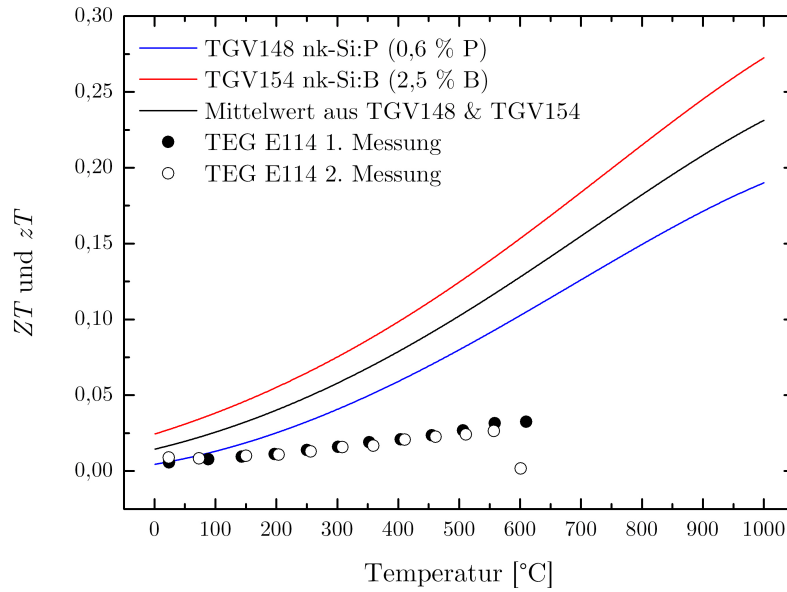
Temperatur bei ungefähr 0,07 liegt. Der TEG E8 (16 Schenkel) wurde bis zu einer Temperatur von ca. 740 °C charakterisiert, wobei die Messung bei 740 °C transient fortgesetzt wurde. Dabei wurde alle 10 Min. eine Harman-Messung durchgeführt. Die Messwerte dieser transienten Messung sind durch Kreuze in den offenen Symbolen in Abb. 8.13 gekennzeichnet. Wie zu erkennen ist, steigt der  $ZT$ -Wert des TEG E8 bis ca. 690 °C kontinuierlich mit der Temperatur an. Ab 690 °C verringert sich der  $ZT$ -Wert des TEG, was sich auch in der transienten Messung fortsetzt. Dabei steigt gleichzeitig der Widerstand des TEG. Dieses Verhalten kann sich damit erklären lassen, dass es ab 690 °C zu einer Ausscheidung von Dotierstoff aus dem nk-Si kommt (vgl. Abschnitt 5.1.2).

Nach ungefähr 1 Std. bei 740 °C kam es zu einem sprunghaften Anstieg des Widerstands des TEG. So betrug der Widerstand nach 60 Min. ca. 1,4  $\Omega$ , nach 70 Min. ca. 3,8  $\Omega$  und nach 80 Min. ca. 72  $\Omega$ <sup>2</sup>. Dieser sprunghafte Anstieg ist vermutlich mit einer Delamination oder dem Zerbrechen eines oder mehrerer Schenkel zu erklären, da der TEG bei der Entnahme nach der Messung auseinander gebrochen ist (siehe Abb. 8.14(b)). Dies zeigt, dass es noch Entwicklungsbedarf hinsichtlich der Langzeitstabilität der TEG bei hohen Temperaturen gibt. Der TEG E107 (100 Schenkel) wurde bei der Harman-Messung nicht beschädigt und anschließend mit dem Teststand am DLR charakterisiert.

In Abb. 8.15 sind die  $ZT$ -Werte des TEG E114 (64 Schenkel) zusammen mit den  $zT$ -Werten der nk-Si-Proben TGV148 und TGV154 gezeigt. Die  $ZT$ -Werte des TEG wurden mit der Harman-Methode gemessen, während die  $zT$ -Werte der nk-Si-Proben mit den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Methoden ermittelt worden sind. Der TEG E114 besteht aus nk-Si-Material<sup>3</sup>, welches dem der Proben TGV148 und TGV154 gleicht (siehe Tab. E.1 und L.1). Somit ist ein direkter Vergleich der  $ZT$ -Werte des

<sup>2</sup>Die  $ZT$ -Werte des TEG E8 sind nur bis zur 60. Min. in Abb. 8.13 eingetragen und der Widerstandswert von 72  $\Omega$  ist ebenfalls nicht eingetragen.

<sup>3</sup>Der TEG E114 wurde mit nk-Si:P-Material, welches mit nur 0,6 % Phosphor dotiert ist, hergestellt.



**Abb. 8.15**  $ZT$ -Werte des TEG E114 (64 Schenkel) und  $zT$ -Werte der nk-Si-Proben TGV148 und TGV154. Die  $ZT$ -Werte des TEG wurden mit der Harman-Methode gemessen, während die  $zT$ -Werte der nk-Si-Proben mit den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Methoden ermittelt worden sind. Die Darstellung ermöglicht einen Vergleich der  $zT$ -Werte des Materials, aus welchem der TEG besteht, und dem  $ZT$ -Wert des TEG.

TEG mit dem Mittelwert  $\overline{zT}$  der  $zT$ -Werte der Materialien möglich. Dabei zeigt sich, dass die  $\overline{zT}$ -Werte deutlich über den  $ZT$ -Werten liegen. Bei  $610^{\circ}\text{C}$  beträgt  $ZT = 0,032$  (1. Messung) und  $\overline{zT} = 0,131$ . Somit ist das  $\overline{zT}$  der Materialien bei  $600^{\circ}\text{C}$  ungefähr 4 mal so groß wie das  $ZT$  des TEG.

Die hohe Abweichung der thermoelektrischen Gütezahlen lässt sich eventuell mit dem gesamten elektrischen Kontaktwiderstand des TEG E114 erklären. Dieser ergibt sich aus der Differenz des gesamten Widerstands des nk-Si Materials und dem Innenwiderstand des TEG. Mit dem spezifischen Widerstand des nk-Si:B (ca.  $\rho_p = 1,9 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  bei  $37^{\circ}\text{C}$ ) und dem des nk-Si:P (ca.  $\rho_n = 8,2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$  bei  $37^{\circ}\text{C}$ ) lässt sich der gesamte Widerstand des nk-Si im TEG bei  $37^{\circ}\text{C}$  zu ca.  $4,7 \Omega$  abschätzen. Hingegen beträgt der Innenwiderstand des TEG bei  $37^{\circ}\text{C}$  ca.  $12,4 \Omega$ . Damit beträgt der gesamte elektrische Kontaktwiderstand ungefähr  $7,7 \Omega$  und macht ca. 60% des Innenwiderstands des TEG aus. Dieser sehr hohe elektrische Kontaktwiderstand bedingt eine geringe thermoelektrische Gütezahl des TEG und zeigt, dass es noch Optimierungspotential bei der Fügung der TEG gibt (siehe Abschnitt 8.1.3).

Der TEG E114 ist zweimal mit der Harman-Methode gemessen worden, wobei es bei der zweiten Messung bei  $T > 550^{\circ}\text{C}$  zu einer starken Degradation des TEG

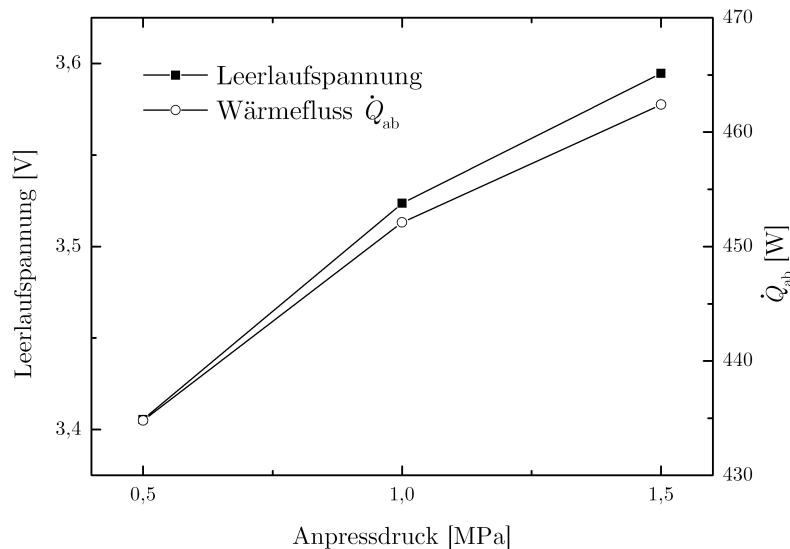
Dies ist ungünstig, jedoch gab es zu dem damaligen Zeitpunkt keine alternativ verfügbaren Si:P-NP.

gekommen ist. Dies ist an dem stark fallenden  $ZT$ -Wert bei der zweiten Messung zu erkennen. Vermutlich sind bei der Degradation ein oder mehrere Schenkel des TEG gebrochen oder delaminiert, da der Innenwiderstand des TEG auf ca.  $1\text{ k}\Omega$  gestiegen ist. Auseinandergebrochen ist der TEG nicht.

### 8.2.3 Charakterisierungen mit dem Teststand am DLR

Der TEG E107 (100 Schenkel) wurde mit dem Teststand am DLR bei unterschiedlichen Anpressdrücken der Referenzblöcke (0,5 MPa; 1,0 MPa und 1,5 MPa) charakterisiert. Die maximale Temperatur, welche die Heizung am Teststand am DLR erreichen kann, ermöglicht eine Heißeittemperatur am TEG von  $T_h = 600\text{ °C}$ . Um die Wahrscheinlichkeit einer eventuellen Beschädigung des TEG aufgrund zu starker thermischer Ausdehnungen zu reduzieren, wurde eine maximale Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 300\text{ °C}$  am TEG eingestellt. Da Silizium bei hohen Temperaturen thermoelektrisch am effektivsten ist, wurden die Messungen daher bei  $T_h = 600\text{ °C}$  und  $T_k = 300\text{ °C}$  durchgeführt. Bei diesem Temperaturgradienten wies der TEG einen vom Anpressdruck unabhängigen Innenwiderstand von ca.  $3,2\text{ }\Omega$  auf. Dies zeigt den stoffschlüssigen Charakter der elektrischen Kontakte [101]. Elektrische Druckkontakte weisen im Gegensatz dazu einen stark druckabhängigen Widerstand auf.

In Abb. 8.16 ist die Leerlaufspannung und der abgeführte Wärmestrom  $\dot{Q}_{ab}$  in Abhängigkeit des Anpressdrucks der Referenzblöcke dargestellt. Die Leerlaufspannung beträgt bei einem Anpressdruck von 0,5 MPa ca. 3,4 V und nimmt leicht mit steigendem



**Abb. 8.16** Leerlaufspannung und abgeführter Wärmestrom des TEG E107 (100 Schenkel) in Abhängigkeit des Anpressdrucks der Referenzblöcke. Die Messungen wurden bei  $T_h = 600\text{ °C}$  und  $T_k = 300\text{ °C}$  mit dem Teststand am DLR durchgeführt.



Anpressdruck zu. Dies ist auf einen verbesserten thermischen Kontakt zwischen den Referenzblöcken und dem TEG bei hohen Anpressdrücken zurückzuführen, was auch an dem zunehmenden Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{ab}}$  zu sehen ist.

Dennoch ist der thermische Kontaktwiderstand zwischen dem TEG und den Referenzblöcken relativ groß, wie die folgende Abschätzung zeigt: Ein typisches  $p$ - $n$ -Thermoelement des  $\text{nk-Si}$  würde bei  $T_{\text{h}} = 600^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{k}} = 300^\circ\text{C}$  eine Seebeck-Spannung von ca. 150 mV erzeugen. Die gemessene Leerlaufspannung des TEG entspricht bei 1,0 MPa Anpressdruck jedoch nur ca. 70 mV pro  $p$ - $n$ -Thermoelement. Unter der Annahme, dass die Kaltseite des  $p$ - $n$ -Thermoelements konstant  $300^\circ\text{C}$  beträgt, würde eine Seebeck-Spannung von 70 mV bei einer Heißeittemperatur von nur  $440^\circ\text{C}$  generiert werden. Demnach kann der Temperaturabfall über die thermischen Kontakte zum  $\text{nk-Si}$  auf ca.  $160^\circ\text{C}$  abgeschätzt werden. Damit lässt sich der thermische Kontaktwiderstand  $R_{\text{th,c}}$  vom Referenzblock zum  $\text{nk-Si}$  wie folgt abschätzen [203]:

$$R_{\text{th,c}} = \frac{\Delta T}{\dot{Q}} \approx \frac{\frac{160}{2} \text{ K}}{452 \text{ W}} \approx 0,18 \frac{\text{K}}{\text{W}}. \quad (8.5)$$

Hierbei ist  $\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{ab}}$  der abgeführte Wärmestrom bei 1,0 MPa Anpressdruck.

Der Wärmewiderstand  $R_{\text{th}}$ , welcher durch das Aluminiumoxid in einem DBC-Substrat verursacht wird, lässt sich bei  $400^\circ\text{C}$  wie folgt abschätzen:

$$R_{\text{th}} = \frac{l}{\kappa \cdot A} \approx \frac{1 \text{ mm}}{12 \frac{\text{W}}{\text{mK}} \cdot 1640 \text{ mm}^2} \approx 0,05 \frac{\text{K}}{\text{W}}. \quad (8.6)$$

Hierbei ist  $l$  die Länge bzw. Dicke und  $A$  die Fläche des Aluminiumoxids. Die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  beträgt für Aluminiumoxid ca.  $12 \text{ W/mK}$  bei  $400^\circ\text{C}$  [204]. Damit macht der Wärmewiderstand des Aluminiumoxids nur ungefähr 30 % vom gesamten thermischen Kontaktwiderstand aus. Dies ist eine konservative Abschätzung, da die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumoxid zwischen Zimmertemperatur und  $600^\circ\text{C}$  monoton fällt und der Anteil des Aluminiumoxids am thermischen Kontaktwiderstand bei  $T > 400^\circ\text{C}$  somit noch geringer ist. Eventuell lässt sich der geringe Anteil des Wärmewiderstands des Aluminiumoxids am thermischen Kontaktwiderstand mit der beidseitigen Metallisierung des DBC-Substrats erklären. So kommt es aufgrund der beidseitigen Metallisierung des Aluminiumoxids nicht zu einer vollflächigen Ankopplung des DBC-Substrats an die Referenzblöcke, was zu einem erhöhten thermischen Kontaktwiderstand führen kann.

Analog zur elektrischen Leistungsanpassung ( $R_{\text{L}} = R_{\text{TEG}}$ ) lassen sich auch die thermischen Widerstände  $R_{\text{th,c}}$  und  $R_{\text{th,TEG}}$  anpassen, um eine Optimierung der Leistung des TEG zu erzielen [205].  $R_{\text{th,TEG}}$  bezeichnet den Wärmewiderstand des thermoelektrisch aktiven Materials ( $\text{nk-Si}$ ) im TEG. Bei thermischer Leistungsanpassung

gilt [205]:

$$R_{\text{th,c}} = R_{\text{th,TEG}} . \quad (8.7)$$

Der gesamte thermische Kontaktwiderstand des TEG beträgt  $R_{\text{th,c}} = 0,36 \text{ K/W}$ . Der Wärmewiderstand der 100 nk-Si-Schenkel lässt sich mit den mittleren Wärmeleitfähigkeiten  $\bar{\kappa}_n = 13,2 \text{ W/mK}$  bzw.  $\bar{\kappa}_p = 20,7 \text{ W/mK}$  bei  $450^\circ\text{C}$  und Gl. 8.6 zu  $R_{\text{th,TEG}} = 0,44 \text{ K/W}$  abschätzen. Damit ist der Wärmewiderstand des thermoelektrisch aktiven Materials um 22 % größer als der thermische Kontaktwiderstand. Insofern wird der TEG nicht bei thermischer Leistungsanpassung betrieben. Um eine thermische Leistungsanpassung vorzunehmen, sollten daher beim Bau zukünftiger TEG die Abmessungen der Schenkel (Länge und Querschnitt), sowie der Füllfaktor der TEG angepasst werden. Der Füllfaktor bezeichnet das Verhältnis der Gesamtfläche des thermoelektrisch aktiven Materials zur Fläche des Substrats. Für den TEG E107 (100 Schenkel) beträgt der Füllfaktor 0,22.

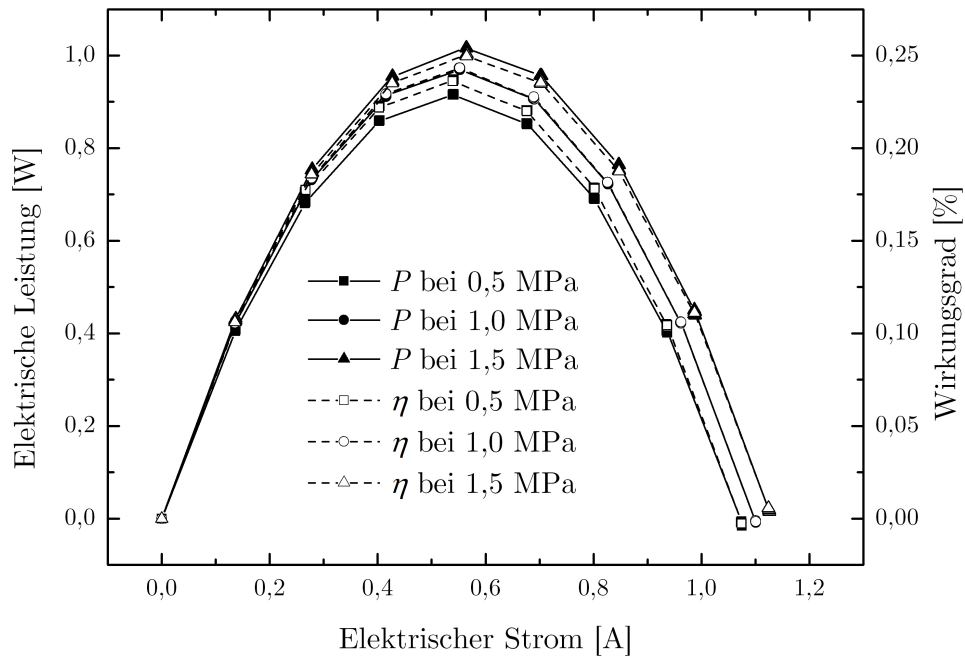
Neben dem thermischen Kontaktwiderstand  $R_{\text{th,c}}$  lässt sich auch der spezifische thermische Kontaktwiderstand  $\rho_{\text{th,c}}$  vom Referenzblock zum nk-Si abschätzen [203]:

$$\rho_{\text{th,c}} = A \cdot R_{\text{th,c}} = 1640 \text{ mm}^2 \cdot 0,18 \frac{\text{K}}{\text{W}} \approx 2,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^2\text{K}}{\text{W}} . \quad (8.8)$$

Hierbei ist  $A$  die Fläche des Substrats. Zum Vergleich: Zur Modellierung kosteneffektiver thermoelektrischer Systeme zur Energierückgewinnung, wird von Yazawa und Shakouri ein spezifischer thermischer Kontaktwiderstand von  $(6,5\text{--}21,7) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2\text{K/W}$  angenommen [206]. Damit ist der bei dieser Modellierung angenommene spezifische thermische Kontaktwiderstand ungefähr doppelt so hoch wie der abgeschätzte spezifische thermische Kontaktwiderstand zwischen dem TEG E107 und der Referenzblöcke.

In Abb. 8.17 sind die elektrische Leistung und der Wirkungsgrad des TEG in Abhängigkeit des elektrischen Stroms für die drei Stufen des Anpressdrucks zu sehen. Sowohl die Leistung als auch der Wirkungsgrad steigen leicht mit zunehmenden Anpressdruck, was auf den verbesserten thermischen Kontakt zwischen den Referenzblöcken und dem TEG bei hohen Anpressdrücken zurückzuführen ist. Die maximale Leistung von ca. 1 W und der maximale Wirkungsgrad von ca. 0,25 % treten zusammen bei 1,5 MPa bei ca. 0,56 A auf. Warum der maximale Wirkungsgrad bei Leistungsanpassung auftritt ist in Abschnitt 8.2.1 erläutert. Die Flächenleistungsdichte beträgt bei  $T_h = 600^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 300^\circ\text{C}$  und 1,5 MPa ca.  $620 \text{ W/m}^2$  (bezogen auf die Gesamtfläche des TEG E107). Bezogen auf die Fläche des nk-Si beträgt die Flächenleistungsdichte ca.  $2820 \text{ W/m}^2$ .

Mit dem gemessenen maximalen Wirkungsgrad lässt sich  $ZT$  bei  $T_h = 600^\circ\text{C}$  und  $T_k = 300^\circ\text{C}$  mit GL. 2.49 zu  $ZT = 0,025$  bei  $\bar{T} = 450^\circ\text{C}$  abschätzen. Hingegen ist



**Abb. 8.17** Elektrische Leistung und Wirkungsgrad des TEG E107 (100 Schenkel) in Abhängigkeit des elektrischen Stroms. Die Messungen wurden bei  $T_h = 600^\circ\text{C}$  und  $T_k = 300^\circ\text{C}$  bei 3 Anpressdrücken der Referenzblöcke (siehe Legende) mit dem Teststand am DLR durchgeführt.

mit der Harman-Methode bei  $T = 415^\circ\text{C}$  ein  $ZT$  von ca. 0,07 bestimmt worden (vgl. Abb. 8.13), was ungefähr drei mal so hoch ist. Die hohe Abweichung kann sich eventuell damit erklären lassen, dass bei einer Harman-Messung kein thermischer Kontaktwiderstand von einer Wärmequelle, wie einem Referenzblock, zum TEG berücksichtigt wird.

### 8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zu den TEG

In diesem Kapitel wurden die Silbersintertechnologie zum Fügen der nk-Si-Schenkel zu den TEG und deren Messergebnisse vorgestellt. Generell sind dies die ersten TEG auf der Basis von nk-Si. Der TEG E107 (100 Schenkel) hat eine Temperaturdifferenz von  $300^\circ\text{C}$  bei  $T_h = 600^\circ\text{C}$  und  $T_k = 300^\circ\text{C}$  bei einem Anpressdruck von 1,5 MPa ohne Schaden überstanden. Dabei lieferte der TEG eine maximale Leistung von 1 W. In Tab. 8.1 sind die Maximalwerte der gemessenen thermoelektrischen Gütezahlen und Flächenleistungsdichten der TEG zusammengefasst. Da dies vermutlich die ersten gemessenen Daten an TEG auf Basis von nk-Si sind, lassen sich die gemessenen Werte nicht mit anderen TEG auf der Basis von nk-Si vergleichen.

Insgesamt zeigen die Messungen, dass die TEG bei Temperaturen  $> 500^\circ\text{C}$  einge-

**Tab. 8.1** Zusammenfassung der Ergebnisse der TEG. Es sind jeweils die Maximalwerte der gemessenen thermoelektrischen Gütezahlen, Flächenleistungsdichten und Wirkungsgrade der TEG gezeigt. Die Flächenleistungsdichten  $P_{\max}/A$  beziehen sich auf die Gesamtfläche des nk-Si und sind bei den angegebenen Temperaturen  $T_h$  und  $T_k$  gemessen worden. Die  $ZT$ -Werte sind bei den angegebenen Temperaturen  $T$  gemessen worden.

TEG	Schenkel	$T$ [°C]	$ZT$	$T_h$ [°C]	$T_k$ [°C]	$P_{\max}/A$ [W/m <sup>2</sup> ]	$\eta_{\max}$ [%]
E5	16	165*	0,01*	260	70	290	0,12
E8	16	690	0,05				
E6	64	590	0,13	240	90	620 <sup>†</sup>	0,17
E114	64	610	0,03				
E107	100	415	0,07	600	300	2820	0,25

\* Mittlere Temperatur bei  $T_h = 260$  °C und  $T_k = 70$  °C

★ Abgeschätzt mit Gl. 4.11.

† Mittels Gl. 8.4 ermittelter Wert bei Leistungsanpassung.

setzt werden können, wobei die TEG noch hinsichtlich der Langzeitstabilität und Temperaturzyklenfestigkeit optimiert werden müssen. Eine wichtige Optimierung ist z. B. mit nk-Si-Schenkeln möglich, welche eine Höhenabweichung  $< 10$  µm zueinander besitzen. Zudem sollte der Fügeprozess dahingehend optimiert werden, dass es zu keinen Ausrichtungsfehler beim Fügen kommt. Diese Maßnahmen dienen sowohl der mechanischen Stabilität als auch der Reduktion der elektrischen und thermischen Kontaktwiderstände der Verbindungen im TEG. Weitere Optimierungsvorschläge werden in Abschnitt 9.2 diskutiert.

# 9 Zusammenfassung und Ausblick

## 9.1 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Charakterisierung von hochtemperaturstabilen TEG auf der Basis von nk-Si. Dieses Ziel wurde mit der erfolgreichen Herstellung mehrerer TEG und deren Charakterisierung erreicht. Die hergestellten TEG sind generell die ersten TEG, welche auf nk-Si basieren. Die in Abschnitt 8.2 präsentierten Messergebnisse zeigen, dass die TEG bis zu 600 °C einsatzfähig sind. So hat der TEG E107 (100 Schenkel) bei einem Anpressdruck von 1,5 MPa,  $T_h = 600$  °C und  $T_k = 300$  °C eine elektrische Leistung von 1,0 W erzeugt, was einer Flächenleistungsdichte von 2820 W/m<sup>2</sup> (bezogen auf die Fläche des thermoelektrisch aktiven Materials) entspricht. Bei 590 °C zeigte der TEG E6 (64 Schenkel) ein  $ZT$  von 0,13.

Entscheidend für die erfolgreiche Herstellung der TEG, war die Entwicklung einer haftfesten Metallisierung des nk-Si. Hierzu wurde die chemische und galvanische Metallabscheidung eingeführt und eingesetzt. Die entwickelten Prozesse sind gut kontrollierbar, da keine vorgefertigten Bäder verwendet werden und die Zusammensetzung der chemischen Bäder somit einstellbar ist. Die in Abschnitt 6.3.2 vorgestellte chemische Vernicklung des nk-Si ermöglicht die Realisierung Ohmscher Kontakte sowohl auf nk-Si:P als auch auf nk-Si:B. Damit wird eine weitere Grundvoraussetzung für die Metallisierung des nk-Si erfüllt. Der spezifische elektrische Kontaktwiderstand der Metallisierung wurde mit TLM-Messungen zu  $2 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$  bestimmt. Dies sind sehr niedrige Widerstandswerte, welche die hohe Qualität der Metall-Halbleiter-Kontakte belegen.

Die Fügung der metallisierten nk-Si-Schenkel mit den DBC-Substraten zu den TEG wurde mit einer neuartigen Silbersintertechnologie durchgeführt. Der Vorteil dieser Technologie liegt in der relativ niedrigen Sintertemperatur von 300 °C, der Prozesssicherheit und den möglichen Toleranzen in der Abweichung der Höhe der nk-Si-Schenkel. Die gesinterten Kontakte sind theoretisch bis zum Schmelzpunkt von reinem Silber ( $T_m = 962$  °C) temperaturstabil.

Das zum Bau der TEG verwendete nk-Si wurde gemäß einer Bottom-Up Strategie mit einem Stromsinterverfahren aus Si-NP hergestellt. Hierzu wurde mittels Parametervariationen eine Optimierung des Stromsinterprozesses durchgeführt, so dass das

nk-Si möglichst homogen und mit einer hohen thermoelektrischen Gütezahl hergestellt werden kann. Die zum gegenwärtigen Zeitpunkt als optimal anzunehmenden Sinterparameter sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Die Si-NP, welche zur Herstellung des nk-Si verwendet wurden, wurden mit der chemischen Gasphasensynthese hergestellt. Die Si:B-NP wurden in einem aufskalierten Heißwandreaktor synthetisiert. Die Si:P-NP wurden in einem Plasmareaktor hergestellt. In Kooperation mit dem IUTA wurden Parametervariationen des Syntheseprozess im Heißwandreaktor durchgeführt, um die thermoelektrische Gütezahl des nk-Si:B zu optimieren. Hierbei hat sich gezeigt, dass sehr hoch dotierte, weich-agglomerierte Si:B-NP mit einer hohen spezifischen Oberfläche optimal zur Herstellung von nk-Si mit einer hohen thermoelektrischen Gütezahl sind. Um solche Si:B-NP herzustellen, ist eine Synthese im Heißwandreaktor bei 250 mbar, 900 °C, 2,5 % Bor-Gehalt und einem H<sub>2</sub>/Ar Gasgemisch als Schleier- bzw. Trägergas empfehlenswert.

Die höchste gemessene thermoelektrische Gütezahl des nk-Si:B wurde mit  $zT = 0,24$  bei 750 °C an der Probe TGV019 gemessen. Die nk-Si:P-Probe TGV017 zeigte bei 750 °C ein  $zT$  von 0,21. Jedoch wurde von Schierner *et al.* [91] ein  $zT$  von 0,37 bei 750 °C an einer nk-Si:P-Probe gemessen, welche auf vergleichbare Weise hergestellt worden ist. Bux *et al.* [24] haben sogar ein  $zT$  von 0,57 bei 750 °C an einer nk-Si:P-Probe gemessen, welche allerdings mit konventionellem Heißpressen von Si:P-NP aus einer Hochenergie-Kugelmühle hergestellt und mittels RTA nachträglich ausgeheizt wurde. Das Optimieren des nk-Si mittels RTA wurde auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht, wobei sich gezeigt hat, dass eine RTA-Behandlung in Abstimmung zum Stromsinterprozess durchgeführt werden muss. So ist eine nachträgliche RTA-Behandlung insbesondere dann von Vorteil, wenn die Temperatur beim Stromsintern unterhalb der Temperatur der maximalen Löslichkeit des Dotierstoffs liegt.

Die Analyse der thermoelektrischen Eigenschaften des nk-Si:B hat ergeben, dass sich der Ladungstransport im nk-Si:B oberhalb der Zimmertemperatur gut mit der Boltzmann-Theorie unter Berücksichtigung von akustischer Phononenstreuung und eines temperaturunabhängigen spezifischen elektrischen Widerstands beschreiben lässt. Der vergleichsweise hohe Seebeck-Koeffizient des nk-Si:B lässt die Vermutung offen, dass es im nk-Si:B zu einer Filterung niederenergetischer Ladungsträger kommt. Dieser Effekt könnte durch Potentialbarrieren erklärbar sein, welche sich aufgrund von Siliziumborid-Präzipitaten ergeben (siehe Abschnitt 5.1.2 und Ref. [140]).

## 9.2 Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde grundlegend gezeigt, wie sich TEG auf der Basis von nk-Si herstellen lassen. Um die Stabilität und Leistungsdichte der TEG zukünftig zu steigern, können zahlreiche Optimierungen im Herstellungsprozess der TEG vorgenommen werden. Dazu gehören die weitere Optimierung des Herstellungsprozesses des nk-Si und der metallisierten nk-Si-Schenkel sowie eine Optimierung des Fügeprozesses der TEG.

### Optimierung des nk-Si

Eine fortführende Optimierung des Herstellungsprozesses des nk-Si bietet großes Potential, die Leistung der TEG zukünftig zu verbessern. So sollte die chemische Gasphasensynthese der Si-NP weiter dahingehend optimiert werden, dass sehr hoch dotierte (2,0–2,5 % Dotierstoff), weich-agglomerierte Si-NP mit einer hohen spezifischen Oberfläche erzeugt werden. Idealerweise wird dabei die Synthese der Si-NP vereinheitlicht, sodass sowohl große Mengen Si:B- als auch Si:P-NP mit einem Prozess hergestellt werden können (Heißwandreaktor oder Plasmareaktor). Die Abfüllung der Si-NP sollte unter Sauerstoffausschluss erfolgen, so dass eine Kontrolle des Sauerstoffanteils im nk-Si möglich ist. Hierbei sollte systematisch untersucht werden, ob es einen optimalen Anteil an Sauerstoff im nk-Si gibt, um die thermoelektrische Gütezahl des nk-Si zu steigern.

Der Stromsinterprozess sollte idealerweise aufskaliert und in Abstimmung zu einer nachträglichen RTA-Behandlung des nk-Si optimiert werden. Hierbei ist es empfehlenswert möglichst homogenes nk-Si herzustellen, welches eine optimierte Beweglichkeit der Ladungsträger bei gleichzeitig geringer Wärmeleitfähigkeit aufweist. Im Anschluss an das Stromsintern sollte das nk-Si mittels RTA ausgeheizt werden, um den hohen Dotierstoffgehalt elektrisch zu aktivieren. Dabei gilt es zu untersuchen, ob ein gewisser Anteil an Dotierstoffpräzipitaten, wie Siliziumborid, die thermoelektrische Gütezahl mittels Energie-Filterung niederenergetischer Ladungsträger steigern kann [140]. Zur Optimierung des nk-Si unter Berücksichtigung der Synthese- und Sinterparameter sowie einer nachträglichen RTA-Behandlung existiert in Abschnitt 5.2.4 eine gesonderte Zusammenfassung.

Neben der Optimierung des Herstellungsprozesses des nk-Si sollte auch eine weitere Analyse der Transportvorgänge im nk-Si vorgenommen werden. Insbesondere die Untersuchung des Phononenspektrums des nk-Si mit einer Messung der mittleren freien Weglängen der Phononen [207], kann wertvolle Informationen für eine Optimierung des nk-Si liefern. Weiterhin kann untersucht werden, ob eine gleichzeitig konsistente Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten des nk-Si im Rahmen der Boltzmann-Theorie möglich ist. Hierbei sollte ein besonderes Augenmerk auf die Beschreibung der Streumechanismen der Ladungsträger geworfen werden.



### Optimierung des Herstellungsprozess metallisierter nk-Si-Schenkel

Wie in Abschnitt 8.1.3 gezeigt wurde, besitzen die metallisierten nk-Si-Schenkel zum Teil signifikante Höhenunterschiede, was sich ungünstig auf die Leistung und Stabilität der TEG auswirken kann. Eine automatisierte Präparation des nk-Si auf eine einheitliche Höhe mit einer Höhenabweichung  $<10\text{ }\mu\text{m}$ , kann eine deutliche Verringerung des Kontaktwiderstands der Sinterverbindungen im TEG und eine Zunahme der Stabilität bewirken. Neben einer Verringerung der Höhenabweichung der nk-Si-Schenkel, kann auch die Nennhöhe der Schenkel unter Berücksichtigung physikalischer und ökonomischer Gesichtspunkte optimiert werden [206]. Zudem lassen sich die Abmessungen der nk-Si-Schenkel für eine thermische Leistungsanpassung optimieren. Mit den elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten der optimierten nk-Si:B- und nk-Si:P-Schenkel, lässt sich darüber hinaus mit Gl. 2.48 das optimale Querschnittsverhältnis der Schenkel ermitteln, was in den Herstellungsprozess einfließen sollte.

Die entwickelte Metallisierung des nk-Si weist eine hohe Stabilität und gute elektrische Eigenschaften auf. Nichtsdestotrotz sollte untersucht werden, ob eine Vorversilberung die Haftfestigkeit weiter verbessern kann (siehe Abschnitt 6.5.3). Zudem sollte untersucht werden, wie sich eine Nickelsilizid-Schicht auf nk-Si:P erzeugen lässt. Weiterhin sollte der elektrische Kontaktwiderstand der chemisch abgeschiedenen NiP-Legierung zum nk-Si:P charakterisiert werden.

### Optimierung der Fügung der TEG

Die Silbersintertechnologie hat sich als sehr gut erwiesen um die metallisierten nk-Si-Schenkel mit den DBC-Substraten zu verbinden. Die Ergebnisse der metallographischen Untersuchung in Abschnitt 8.1.3 lassen jedoch die Vermutung offen, ob versilberte anstatt vergoldete DBC-Substrate nicht bessere Eigenschaften für den Fügeprozess bieten. Zudem könnte eine weitere Verbesserung der Module durch die Verwendung von DBC-Substraten auf der Basis von Aluminiumnitrid erreicht werden, da Aluminiumnitrid eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Aluminiumoxid aufweist. Wie in Abschnitt 8.2.3 diskutiert wurde, kann die beidseitige Metallisierung der DBC-Keramiken den thermischen Kontaktwiderstand zur Wärmequelle des TEG erhöhen. Daher sollte auch untersucht werden, ob auf eine beidseitige Metallisierung der Keramiken verzichtet werden kann.

Die Röntgenaufnahme einiger TEG in Abschnitt 8.1.4 zeigt, dass die nk-Si-Schenkel nicht passgenau zu den Metallbrücken der DBC-Substrate ausgerichtet sind. Mit einer exakten Ausrichtung der nk-Si-Schenkel zu den Metallbrücken der DBC-Substrate, was beispielsweise mit kammartigen Schablonen erfolgen kann, lässt sich die Leistung und Stabilität der TEG verbessern. Weiterhin sollte der Füllfaktor (das Verhältnis von der Fläche des DBC-Substrats zur Gesamtfläche des nk-Si



Material) unter Berücksichtigung einer thermischen Leistungsanpassung optimiert werden.

### **Testen der TEG**

Um verlässliche Aussagen über die Leistung und Stabilität der TEG zu bekommen, ist es zukünftig erforderlich die Langzeitstabilität und Temperaturwechselfestigkeit der TEG über große Temperaturbereiche und -gradienten (Zimmertemperatur bis 700 °C) zu untersuchen.



# Anhang

## A Herleitung der Drude-Leitfähigkeit aus der Boltzmann-Gleichung

Unter der Annahme, dass das elektrische Feld in einem elektrischen Leiter klein ist, lässt sich auf der linken Seite der Boltzmann-Gleichung 2.13  $f \rightarrow f_0$  setzen [26]. Damit folgt für ein homogenes Metall ( $\nabla_{\mathbf{r}} f = 0$ ) bei  $\mathbf{H} = 0$ :

$$f = f_0 + \frac{2\pi e}{h} \tau \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0 = f_0 + e \tau \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \frac{\partial f_0}{\partial E}. \quad (\text{A.1})$$

Die elektrische Stromdichte ist gegeben über [26]

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int \mathbf{v} f d\mathbf{k} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau \mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k}. \quad (\text{A.2})$$

Dabei wurde berücksichtigt, dass eine ungestörte Verteilungsfunktion keinen elektrischen Strom erzeugt bzw.  $f_0(\mathbf{k})$  inversionssymmetrisch um  $\mathbf{k} = 0$  ist und das Integral  $\int \mathbf{v} f_0 d\mathbf{k}$  daher wegfällt [31]. In Tensornotation  $j_i = \sigma_{ij} E_j$  lässt sich die elektrische Leitfähigkeit darstellen als [26]

$$\sigma_{ij} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int \tau v_i v_j \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int_{E=\mu_F} \frac{\tau v_i v_j dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}. \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist

$$dS = \frac{|\nabla_{\mathbf{k}} E| d\mathbf{k}}{dE} \quad (\text{A.4})$$

ein Flächenelement [26]. Weiterhin wurde von der Näherung

$$-\int_0^\infty \xi(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \approx \xi(\mu_F) \quad (\text{A.5})$$

Gebrauch gemacht, wobei  $\xi$  eine beliebige Funktion ist [26]. Für lineare und isotrope Metalle ( $\sigma = \sigma_{ij}$ ) gilt [26]:

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3} \int_{E=\mu_F} \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}. \quad (\text{A.6})$$

Mit der Zustandsdichte [26]

$$D(E) = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (\text{A.7})$$

und einer Anzahl von  $u$  Energiebändern bei der Energie  $E = \mu_F$  lässt sich Gl. A.6 schreiben als [26]

$$\sigma = \frac{2e^2}{3} \sum_u \left( D_u \overline{\tau_u v_u^2} \right)_{E=\mu_F}. \quad (\text{A.8})$$

Unter Berücksichtigung nur eines Bandes ( $u = 1$ ) folgt mit der Zustandsdichte freier Elektronen in einem parabolischen Band (siehe Gl. 2.7) und der kinetischen Energie  $E = 1/2 m_C^* v^2$  bzw. mit der Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m_C^*}} \quad (\text{A.9})$$

in erster Näherung des chemischen Potentials ( $\mu_F = E_F$ , siehe Gl. 2.15) die Drude-Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau(E_F)}{m_C^*}. \quad (\text{A.10})$$

Hierbei wurde die Ruhemasse des Elektrons durch die effektive Leitfähigkeitsmasse  $m_C^*$  ersetzt (siehe Gl. 2.10).

## B Berechnung der Integrale $K_n$

Ausgehend von Gl. 2.26 lautet die Reihenentwicklung bis zur zweiten Ordnung in  $k_B T/\mu_F$  für die Integrale [26]

$$K_n = -\frac{1}{12\pi^3} \int \tau v^2 E^{n-1} \frac{\partial f_0}{\partial E} d\mathbf{k} = -\frac{1}{12\pi^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} dE \int \frac{\tau v^2 E^{n-1} dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (\text{B.1})$$

$$= \frac{1}{12\pi^3} \left[ \int_{E=\mu_F} \frac{\tau v^2 E^{n-1} dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} + \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{6} \left( \frac{\partial^2}{\partial E^2} \int \frac{\tau v^2 E^{n-1} dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F} \right] \quad (\text{B.2})$$

$$= \frac{1}{12\pi^3} \int_{E=\mu_F} \frac{\tau v^2 E^{n-1} dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} + \frac{k_B^2 T^2}{72\pi} \left[ \int_{E=\mu_F} \frac{(n-1)(n-2) \tau v^2 \mu_F^{n-3} dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} + \right. \\ \left. + \left( 2(n-1) \mu_F^{n-2} \frac{\partial}{\partial E} \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} + \mu_F^{n-1} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F} \right]. \quad (\text{B.3})$$

Hierbei wurde zur Umformung der Gl. B.1 die Gl. A.4 verwendet. Beim Schritt von Gl. B.1 zu Gl. B.2 wurde die Näherung aus Gl. A.5 verwendet. Für  $n = 1$  und  $n = 2$  berechnen sich die Integrale bis zur zweiten Ordnung in  $k_B T/\mu_F$  wie folgt:

$$K_1 = \frac{1}{12\pi^3} \int_{E=\mu_F} \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} + \frac{k_B^2 T^2}{72\pi} \left( \frac{\partial^2}{\partial E^2} \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F} \quad (\text{B.4})$$

$$K_2 = \frac{1}{12\pi^3} \int_{E=\mu_F} \frac{\tau v^2 E dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} + \frac{k_B^2 T^2}{72\pi} \left( 2 \frac{\partial}{\partial E} \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} + \mu_F \frac{\partial^2}{\partial E^2} \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F} \quad (\text{B.5})$$

Damit beträgt der Zähler in Gl. 2.28

$$K_2 - \mu_F K_1 = \frac{k_B^2 T^2}{36\pi} \left( \frac{\partial}{\partial E} \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F}. \quad (\text{B.6})$$

Wird nur der erste (nicht verschwindende) Term in Gl. B.4 berücksichtigt<sup>1</sup>, ergibt sich der Quotient in Gl. 2.28 zu

$$\frac{K_2 - \mu_F K_1}{K_1} \approx \frac{\frac{k_B^2 T^2}{36\pi} \left( \frac{\partial}{\partial E} \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F}}{\frac{1}{12\pi^3} \int_{E=\mu_F} \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}} = \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3} \left( \frac{\partial}{\partial E} \ln \int \frac{\tau v^2 dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \right)_{E=\mu_F}. \quad (\text{B.7})$$

<sup>1</sup>Wilson bezeichnet die Ordnung der Näherung als nullte Ordnung [26], Mott als erste Ordnung [35].

## C Syntheseparameter und Eigenschaften der Silizium-Nanopartikel

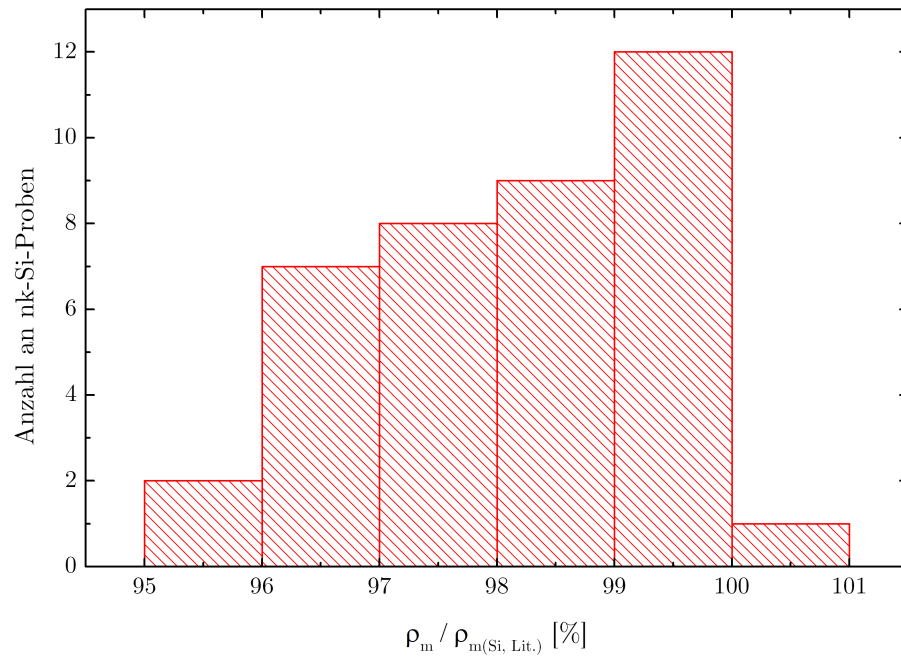
**Tab. C.1** Parameter der Gasphasensynthese der Si:B-Nanopartikel im Heißwandreaktor. Die gemessenen, massenbezogenen spezifischen Oberflächen der Partikel sind zusätzlich aufgelistet. An den Partikeln der Chargen HWR01–HWR03 wurden außerdem XRD-Messungen zur Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind ebenfalls aufgelistet.

Si:B-NP-Charge	Dotierstoffkonz. [%]	Synthesetemp. [°C]	Synthesedruck [mbar]	Schleier- bzw. Trägergas	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Kristallitgröße [nm]
HWR01	1,0	1000	250	H <sub>2</sub> /Ar	41	9,6
HWR02	2,0	900	1000	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	17	14,0
HWR03	2,0	1000	1000	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	15	15,9
HWR04	1,5	1000	250	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	31	
HWR05	1,5	1000	400	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	20	
HWR06	1,5	1000	600	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	24	
HWR07	1,5	1000	1000	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	18	
HWR08	1,0	1100	250	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	24	
HWR09	1,5	1100	250	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	25	
HWR10	2,0	1100	250	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	24	
HWR11	2,5	1100	250	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	25	

**Tab. C.2** Parameter der Gasphasensynthese der Si:P-Nanopartikel im Plasmareaktor. Zusätzlich sind die gemessenen, massenbezogenen spezifischen Oberflächen der Partikel aufgelistet. Als Schleier- bzw. Trägergas wird bei der Synthese der Si:P-NP stets ein Gasgemisch aus H<sub>2</sub> und Ar eingesetzt.

Si:P-NP-Charge	Dotierstoffkonzentration [%]	Synthesedruck [mbar]	Mikrowellenleistung [W]	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
PLR01	1,0	80	1200	112
PLR02	1,0	125	1500	117
PLR03	1,0	125	1600	117
PLR04	0,6	80	1500	103

## D Gemessene Dichten der nk-Si-Proben



**Abb. D.1** Histogramm der gemessenen Dichten der nk-Si-Proben. Die Dichten sind in Prozent der Dichte von einkristallinem Silizium  $\rho_{\text{m(Si, Lit.)}} = 2,329 \text{ g/cm}^3$  [30] angegeben.

## E Sinterparameter der nk-Si-Proben

**Tab. E.1** Sinterparameter der nk-Si-Proben, welche im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden.  
Beim Pulsmodus betrug die Pulszeit 15 ms und die Pause zwischen den Pulsen 5 ms.

nk-Si-Probe	Si-NP-Charge	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Heizrate [K/min]	Kühlrate [K/min]	Pulsmodus	Bornitrid-Isolierung	Graphitfilz-Isolierung
TGV010	HWR01	1075	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV011	HWR01	1025	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV012	HWR01	975	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV013	HWR01	1050	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV015	HWR01	1000	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV017	PLR01	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV018	HWR01	1100	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV019	HWR01	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV022	HWR01	950	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV039	HWR03	1350	3	400	400	Nein	Ja	Einlagig
TGV041	HWR03	1250	3	250	250	Nein	Ja	Einlagig
TGV043	HWR03	1250	3	250	250	Nein	Nein	Einlagig
TGV045	HWR03	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV047	HWR03	1325	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV054	HWR04	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV055	HWR04	1175	3	250	250	Nein	Ja	Einlagig
TGV056	HWR04	1125	3	400	400	Nein	Ja	Einlagig

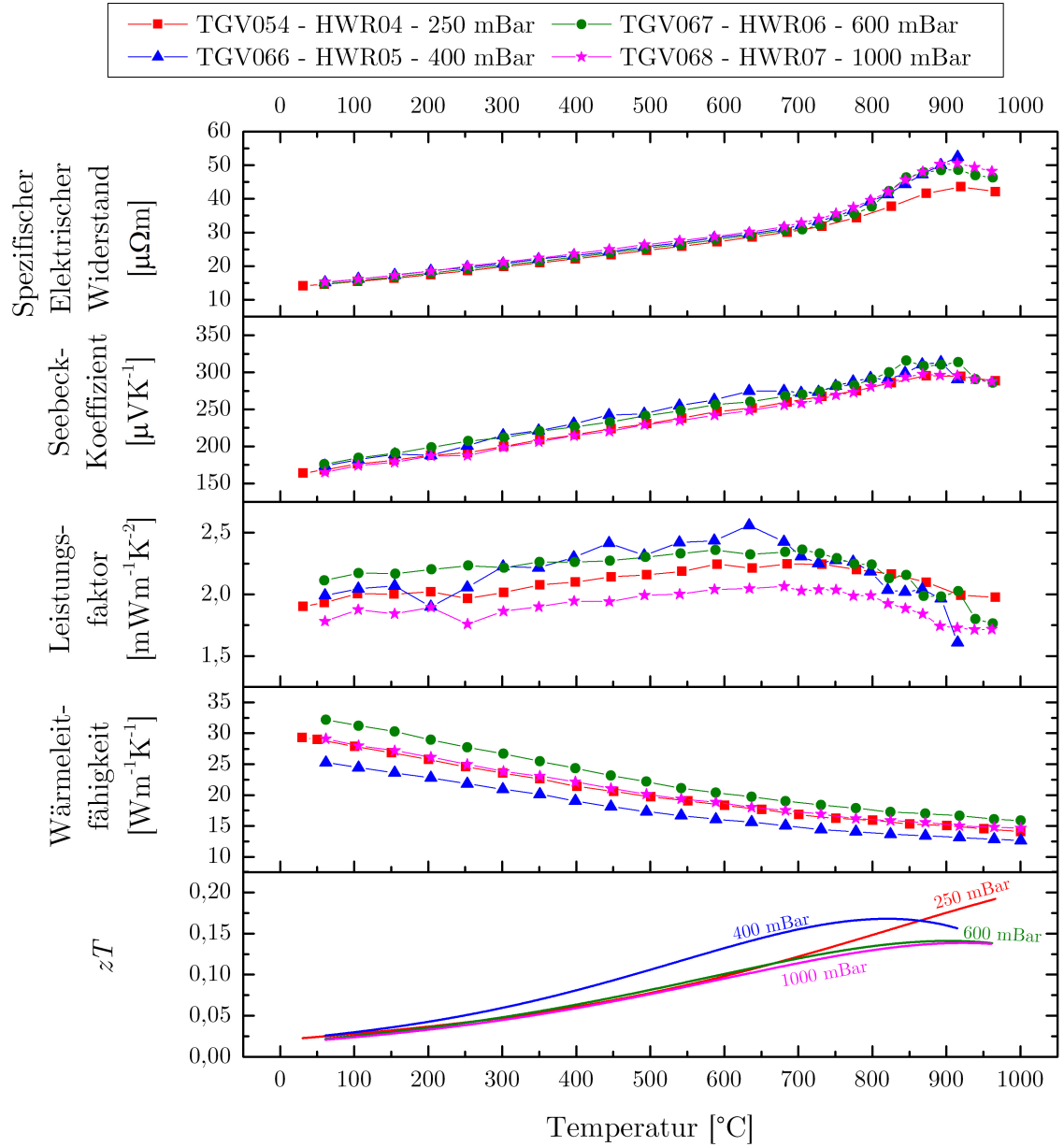


nk-Si-Probe	Si-NP-Charge	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Heizrate [K/min]	Kühlrate [K/min]	Pulsmodus	Bornitrid-Isolierung	Graphitfilz-Isolierung
TGV066	HWR05	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV067	HWR06	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV068	HWR07	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV069	HWR02	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV070	HWR04	1250	3	400	400	Nein	Ja	Einlagig
TGV077	HWR04	1200	3	200	200	Nein	Ja	Einlagig
TGV078	HWR04	1200	3	200	200	Nein	Nein	Einlagig
TGV079	HWR04	1150	3	100	100	Nein	Nein	Einlagig
TGV080	HWR04	1150	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV081	HWR06	1150	3	100	100	Nein	Nein	Einlagig
TGV085	PLR03	1100	3	100	100	Nein	Nein	Einlagig
TGV103	HWR04	1125	3	100	100	Ja	Ja	Einlagig
TGV108	HWR06	1250	3	300	300	Ja	Ja	Einlagig
TGV112	HWR06	1250	3	300	300	Nein	Ja	Einlagig
TGV123	HWR06	1200	5	400	400	Ja	Nein	Einlagig
TGV129	PLR03	1100	5	300	100	Ja	Nein	Doppellagig
TGV130	PLR03	1100	5	300	100	Ja	Nein	Doppellagig
TGV132	HWR05	1200	5	400	100	Ja	Nein	Doppellagig
TGV135	HWR09	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV136	HWR10	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV137	HWR11	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig

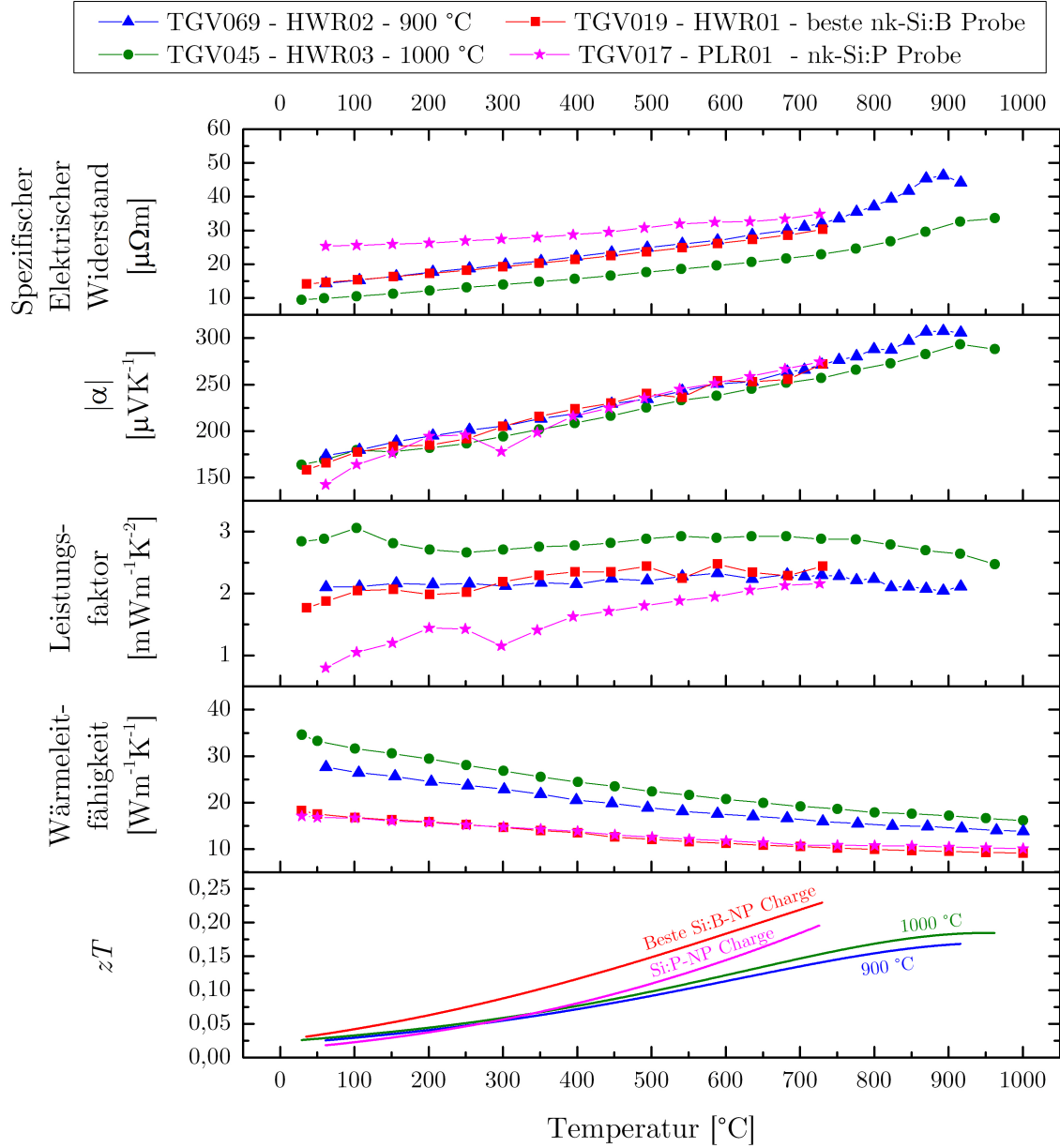
*E Sinterparameter der nk-Si-Proben*

nk-Si-Probe	Si-NP-Charge	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]	Heizrate [K/min]	Kühlrate [K/min]	Pulsmodus	Bornitrid-Isolierung	Graphitfilz-Isolierung
TGV139	HWR11	1200	5	400	100	Ja	Nein	Doppellagig
TGV140	HWR01	1200	5	400	200	Nein	Nein	Doppellagig
TGV144	HWR08	1200	5	400	200	Nein	Ja	Doppellagig
TGV147	HWR08	1125	3	100	100	Nein	Ja	Doppellagig
TGV148	PLR04	1100	5	300	200	Nein	Nein	Doppellagig
TGV150	PLR04	1100	5	300	200	Nein	Nein	Doppellagig
TGV152	HWR08	1125	3	100	100	Nein	Ja	Einlagig
TGV153	PLR04	1100	5	300	200	Nein	Nein	Doppellagig
TGV154	HWR11	1200	5	400	200	Nein	Nein	Doppellagig
TGV155	HWR11	1200	5	400	200	Nein	Nein	Doppellagig
TGV156	HWR11	1200	5	400	200	Nein	Nein	Doppellagig

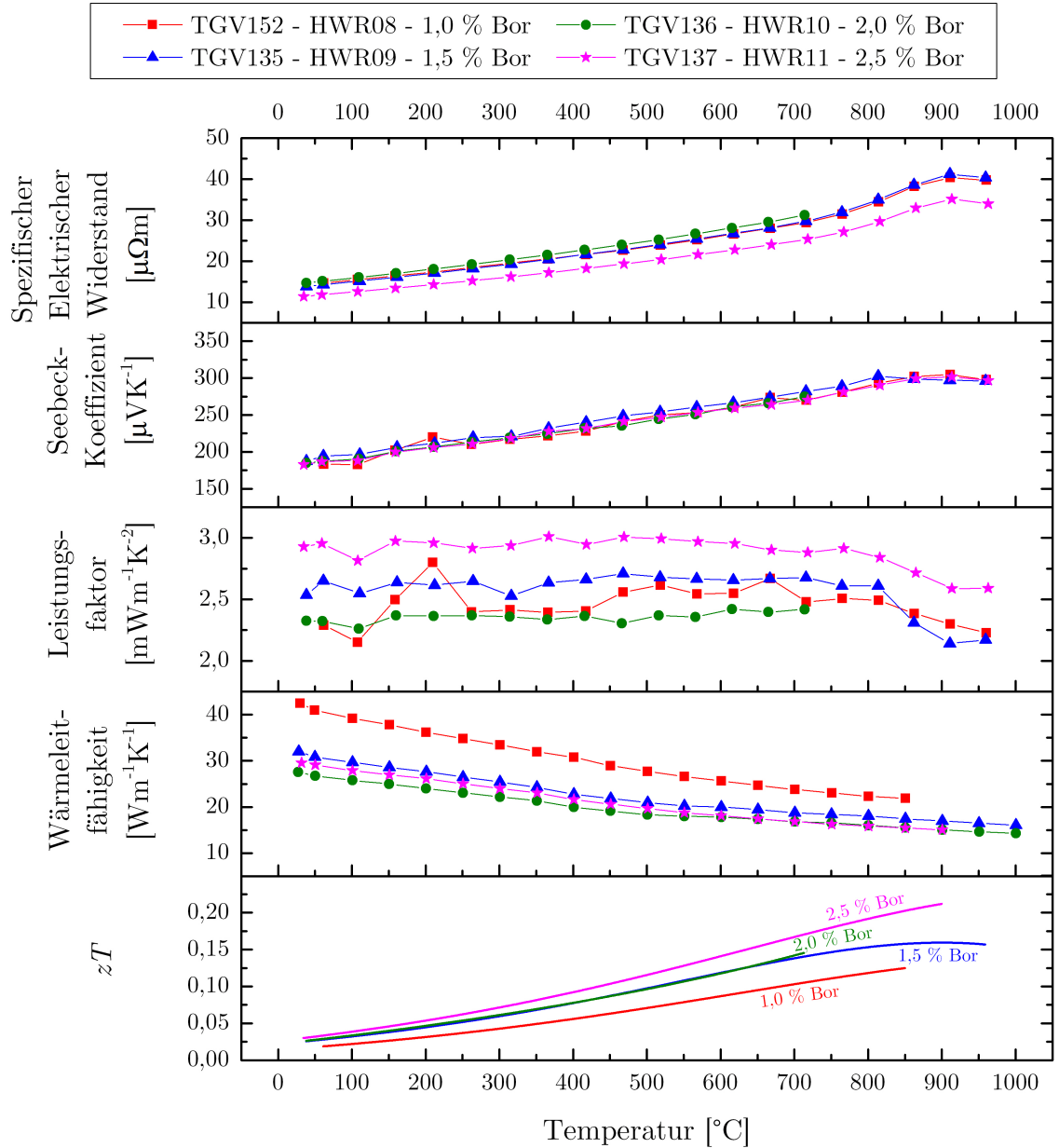
## F Ergebnisse zur Variation der Syntheseparameter



**Abb. F.1** Thermoelektrische Transporteigenschaften von 4 nk-Si:B-Proben, welche mit Si:B-NP gesintert wurden, welche bei unterschiedlichen Reaktordrücken synthetisiert wurden. Ansonsten sind die Synthese- und Sinterparameter nicht variiert worden. Zur Veranschaulichung sind die Druckwerte der Synthesen in der Darstellung von  $zT$  eingetragen.

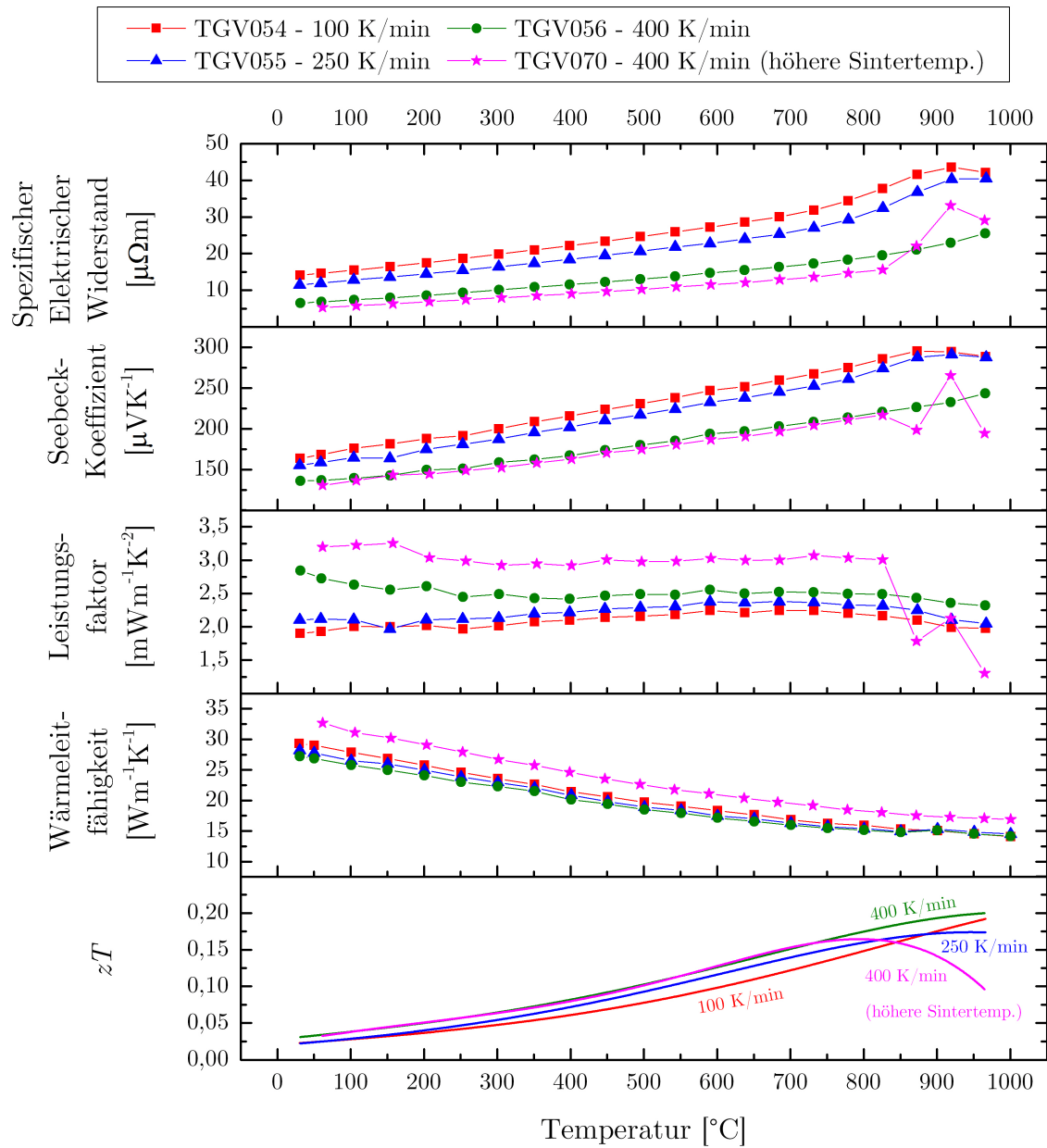


**Abb. F.2** Vergleich der thermoelektrischen Transporteigenschaften der Proben TGV069 und TGV045, welche mit Si:B-NP gesintert wurden, welche bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen synthetisiert wurden. Ansonsten sind die Synthese- und Sinterparameter dieser Proben nicht variiert worden. Zusätzlich sind die thermoelektrischen Transporteigenschaften der nk-Si:P-Probe TGV017 und der nk-Si:B TGV019 gezeigt. Die Probe TGV019 weist die besten thermoelektrischen Transporteigenschaften aller in dieser Arbeit präsentierten nk-Si:B-Proben auf.

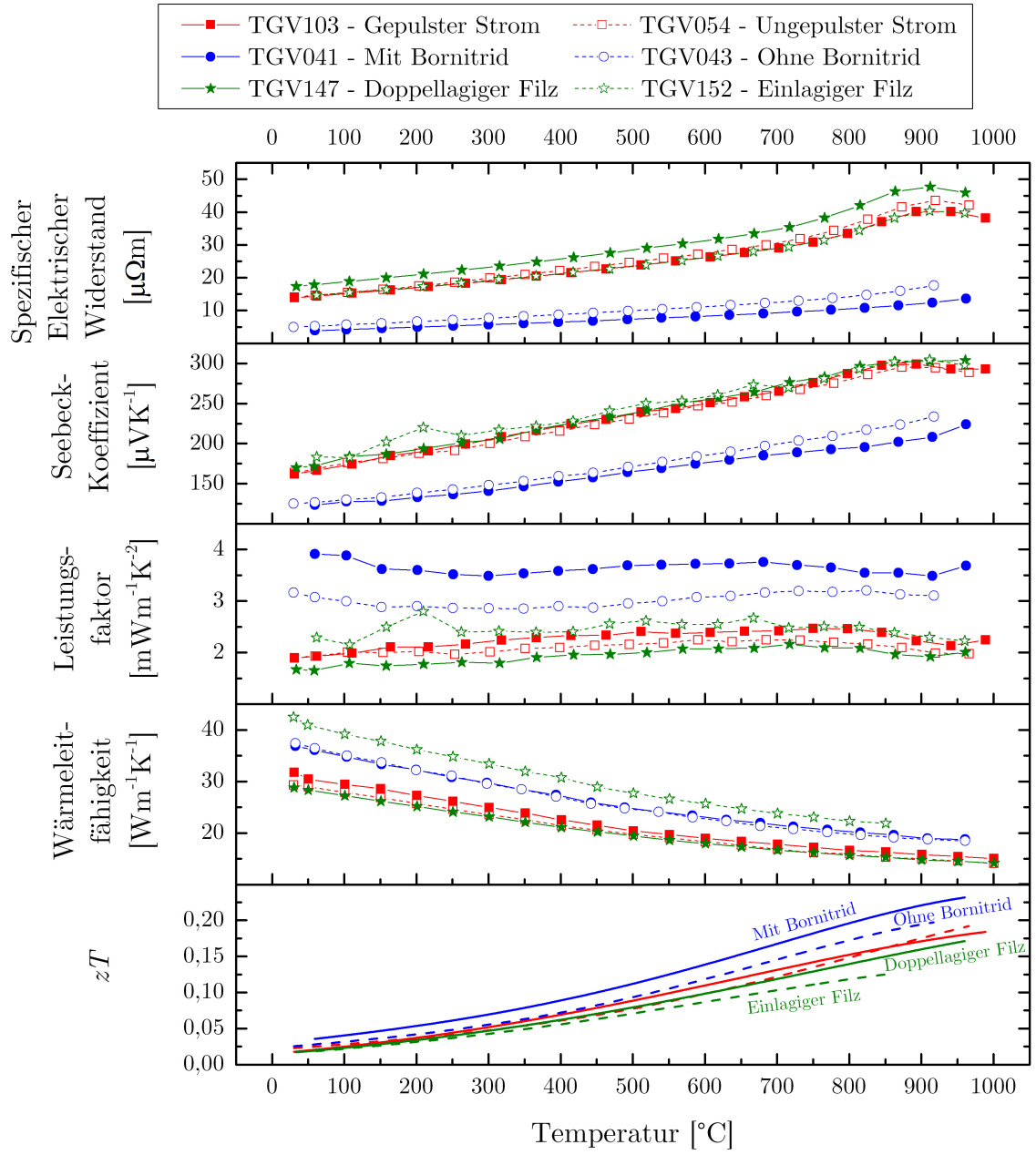


**Abb. F.3** Thermoelektrische Transporteigenschaften von 4 nk-Si:B-Proben, welche mit Si:B-NP gesintert wurden, welche mit unterschiedlichen Dotierstoffkonzentrationen synthetisiert wurden. Ansonsten sind die Synthese- und Sinterparameter nicht variiert worden. Zur Veranschaulichung sind die Dotierstoffkonzentrationen in der Darstellung von  $zT$  eingetragen.

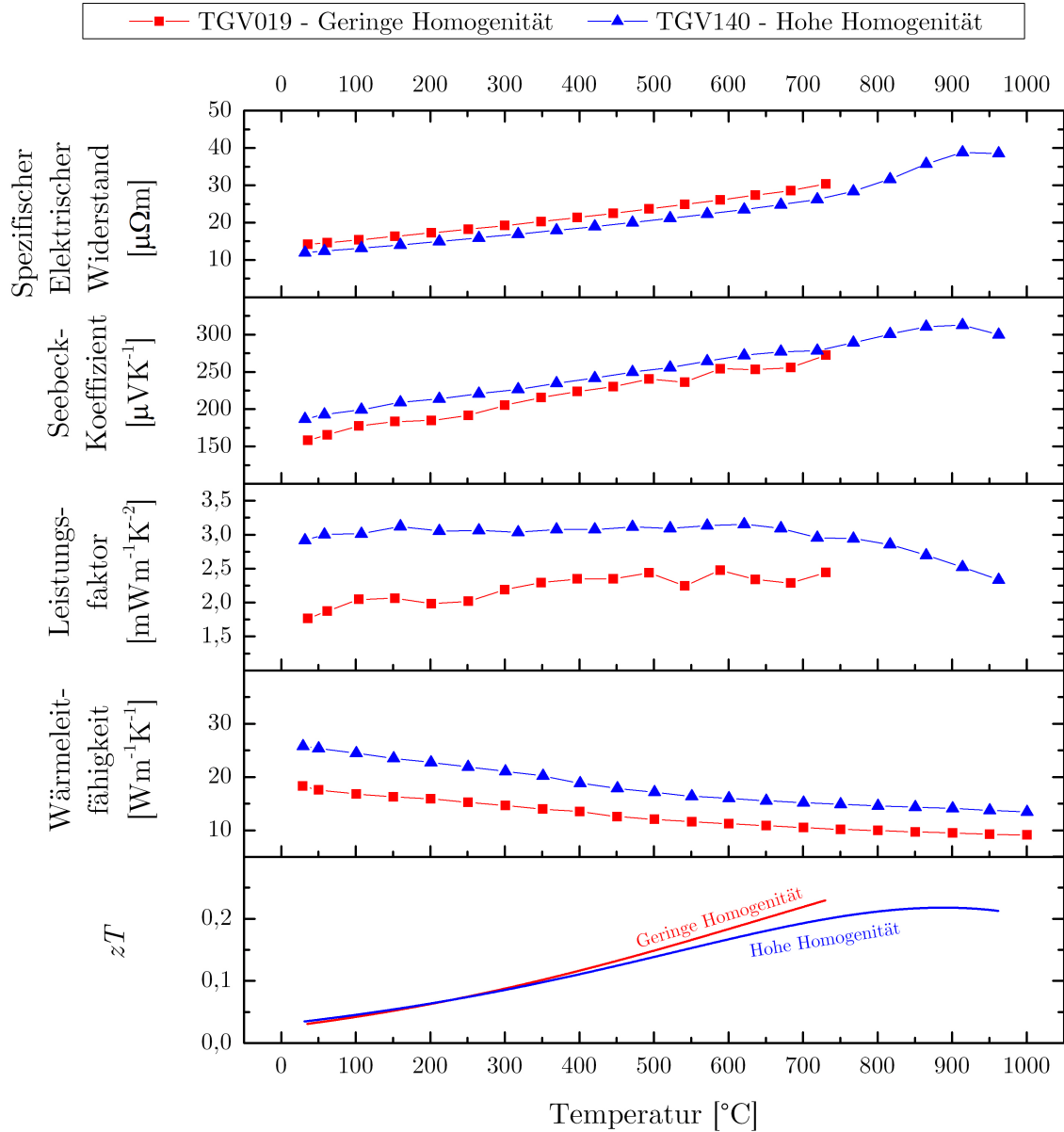
## G Ergebnisse zur Variation der Sinterparameter



**Abb. G.1** Thermoelektrische Transporteigenschaften von 3 nk-Si:B-Proben, welche mit unterschiedlichen Heiz- und Kühlraten bei einer Haltetemperatur von 1125 °C gesintert wurden. Die Raten sind in der Legende eingetragen. Zusätzlich sind die Messdaten der Probe TGV070 gezeigt, welche mit der gleichen Rate wie die Probe TGV056 gesintert wurde, jedoch bei einer höheren Haltetemperatur von 1250 °C.



**Abb. G.2** Thermoelektrische Eigenschaften von  $3 \times 2$  nk-Si:B-Proben, welche mit oder ohne eines gepulsten Stroms (rot), einer Bornitrid-Isolierung (blau) oder einer doppellagigen Graphitfilz-Ummantlung der Matrizie (grün) gesintert wurden.



**Abb. G.3** Thermoelektrische Transporteigenschaften der Proben TGV019 und TGV140, welche mit Si:B-NP der Charge HWR01 gesintert wurden. Die Probe TGV019 hat die besten Transporteigenschaften aller in dieser Arbeit vorgestellten nk-Si:B-Proben. Die Probe TGV140 wurde mit den optimierten Parametern aus Tab. 3.1 gesintert. Das Sintern mit diesen Parametern ermöglicht die Herstellung von Proben hoher Homogenität. Allerdings bedarf es einer weiteren Optimierung der Parameter, um eine höhere thermoelektrische Gütezahl zu erreichen.



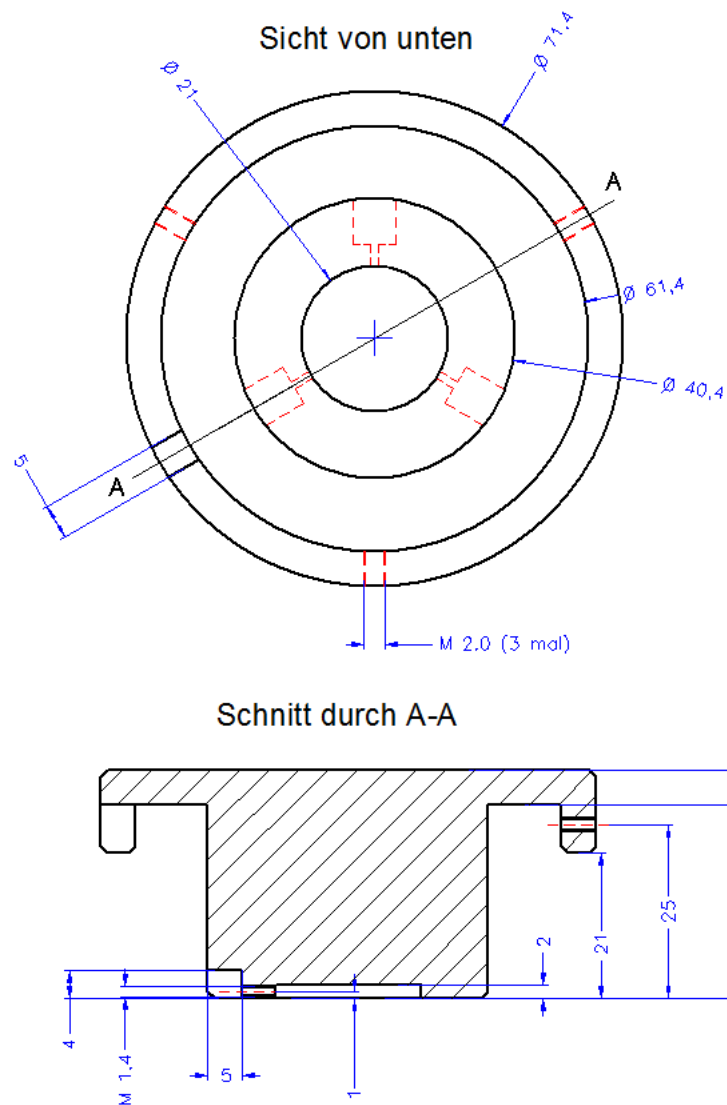
## H Rezept zur Metallisierung von nanokristallinem Silizium

**Tab. H.1** Rezept zur Metallisierung von nk-Si. Grundsätzlich ist es wichtig sehr sauber und „nass-in-nass“ zu arbeiten. Die Kontaktierung der Proben für die Galvanik kann ggf. vor der nasschemischen Reinigung erfolgen, um eine anschließende Kontamination der Oberfläche durch Berührungen beim Anbringen der Kontakte (Draht) zu vermeiden.

Prozessschritt	nk-Si:B	nk-Si:P
1 entfernen der Graphitreste vom Sintern	Schleifpapier: SiC Körnung: 120–220	wie bei nk-Si:B
2 ausgasen des Wasserstoffs	2 Std. bei 700 °C + 2 Min. bei 1200 °C in Hochvakuum	wie bei nk-Si:B
3 mit <i>AccuStop</i> planparallel Schleifen	von beiden Seiten schleifen; Zielhöhe: $2,70 \pm 0,05$ mm 120–220er SiC-Papier	wie bei nk-Si:B
4 manuelles Aufräumen der Oberfläche	3 mal mit 120er SiC-Papier auf beiden Seiten über die Oberfläche streichen	wie bei nk-Si:B
5 beizen	10 Min. in KOH-Lösung (10 Gew.-%) im Ultraschallbad bei 40 °C	1 Min. in KOH-Lösung (10 Gew.-%) im Ultraschallbad bei 40 °C
6 spülen	spülen unter VE-Wasser	wie bei nk-Si:B
7 dekapieren	Kurz eintauchen in HCl-Lösung (10 Vol.-%)	wie bei nk-Si:B
8 spülen	spülen unter VE-Wasser	wie bei nk-Si:B
9 Oxidentfernung	kurz eintauchen in HF-Lösung (10 Vol.-%)	wie bei nk-Si:B
10 spülen	spülen unter VE-Wasser	wie bei nk-Si:B
11 1. chemische Vernicklung (s. Tab. 6.1)	30 Min. bei 25 °C unter Rühren und einem pH von 9,8–10,5 in Lösung A + 3 g/l DMAB	60 Min. bei 25 °C unter Rühren und einem pH von 9,8–10,5 in Lösung A + 50 g/l Natriumhypophosphit
12 spülen	spülen unter VE-Wasser	wie bei nk-Si:B
13 trocknen	trocken blasen mit Stickstoff	bei Schritt 18 weitermachen
14 Silizidierung	60 Min. bei 600 °C, Heiz- und Kühlrate: 10 °C/min, Atmosphäre: Stickstoffdurchfluss	

Prozessschritt		nk-Si:B	nk-Si:P
15	reinigen	2 Min. in Isopropanol im Ultraschallbad	
16	2. chemische Vernicklung (s. Tab. 6.1)	30 Min. bei 25 °C unter Rühren und einem pH von 9,8–10,5 in Lösung A + 3 g/l DMAB	
17	spülen	spülen unter VE-Wasser	
18	galvanische Vernicklung (s. Tab. 6.3)	2 Min. mit Warenbewegung bei Raumtemperatur bei 2,5 V (voreingestellt); entspricht 300–4000 A/m <sup>2</sup>	wie bei nk-Si:B
19	spülen	spülen unter VE-Wasser	wie bei nk-Si:B
20	galvanische Versilberung (s. Tab. 6.4)	10 Min. mit Warenbewegung bei Raumtemperatur bei 0,8 V (voreingestellt); entspricht 50–700 A/m <sup>2</sup>	wie bei nk-Si:B
21	spülen	spülen unter VE-Wasser	wie bei nk-Si:B
22	dekapieren	kurz eintauchen in HCl-Lösung (10 Vol.-%)	wie bei nk-Si:B
23	spülen	spülen unter VE-Wasser	wie bei nk-Si:B
24	trocknen	trocken blasen mit Stickstoff	wie bei nk-Si:B

## I Probenhalter für *AccuStop*



**Abb. I.1** Technische Zeichnung des Probenhalters, welcher in Verwendung mit dem Probenhalter *AccuStop* der *Struers GmbH* zu verwenden ist. Als Material kann Aluminium verwendet werden. Die Längenangaben sind in mm.

## J Kristallographische Datensätze

**Tab. J.1** Kristallographische Datensätze zur Analyse der XRD-Diffraktogramme.

Material	Datenbank	Identifizierungscode
Si	Crystallography Open Database (COD)	9008565
Ni	Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)	41508
Ni <sub>2</sub> Si	COD	9009210
NiSi	ICSD	30626

## K Prozess zur Herstellung der TLM-Teststrukturen

**Tab. K.1** Subtraktiver Strukturierungsprozess zur Herstellung der TLM-Teststrukturen mittels optischer Lithografie und nasschemischen Ätzen. Die nk-Si-Proben, welche zur Herstellung der TLM-Teststrukturen verwendet werden, werden vor dieser Prozessierung metallisiert bzw. vernickelt. Dazu werden die Proben bis zu Schritt 13 aus Tab. H.1 prozessiert.

Prozessschritt	Parameter
1 Reinigung	2 Min. in Aceton im Ultraschallbad bei 40 °C
2 Reinigung	2 Min. in Isopropanol im Ultraschallbad bei 40 °C
3 trocknen	mit Stickstoff trocken blasen
4 Rotationsbeschichtung	Fotolack: AZ <sup>®</sup> PL 177; Programm*: Beschleunigung: 3000 U/min/s, Drehzahl: 4000 U/min, Dauer: 60 s
5 Softbake	1 Min. auf der Heizplatte bei 100 °C
6 Belichtung	2 Min. belichten mit dem Mask Aligner <i>MJB3</i> der <i>SÜSS MicroTec AG</i> ; Modus: Kontaktbelichtung; Fotomaske: „Mixed Mask“ (siehe Abschnitt 7.3.2)
7 Entwicklung	7 Min. im Entwickler AZ <sup>®</sup> 351B:H <sub>2</sub> O (1:3)
8 Hardbake	10 Min. auf der Heizplatte bei 160 °C; abkühlen: Heizplatte ausschalten, Proben auf der Heizplatte belassen und warten bis $T < 50$ °C
9 ätzen	2 Min. in HNO <sub>3</sub> (25 Vol.-%) bei 30 °C
10 Lackentfernung 1. Schritt	20 Min. in NMP bei 60 °C <u>unter dem Abzug</u> (giftig!)
11 Lackentfernung 2. Schritt	20 Min. in TechniStrip <sup>®</sup> P1316 bei 60 °C <u>unter dem Abzug</u> (giftig!)
12 Reinigung	2 Min. in Aceton im Ultraschallbad bei 40 °C
13 Reinigung	2 Min. in Isopropanol im Ultraschallbad bei 40 °C
14 trocknen	mit Stickstoff trocken blasen

\* Am Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik der Universität Duisburg-Essen ist das Programm in der Rotationsbeschichtungsanlage *SPIN150* von *SPS-EUROPE B.V.* auf Speicherplatz 10 gespeichert.

## L Parameter zur Herstellung der TEG

**Tab. L.1** Parameter zur Herstellung der TEG, welche in Abschnitt 8.2 diskutiert werden. Zur Verbindung der DBC-Substrate mit den metallisierten nk-Si-Schenkeln wurde die Silbersinterpaste *LTS-131* von der Firma *Heraeus GmbH* verwendet. Die Sinterung wurden bei Atmosphärendruck in einem Trockenschrank an Luft durchgeführt. Der in der Tabelle angegebene Druck berechnet sich aus dem Auflagegewicht, welches auf die TEG gelegt wurde, und der Gesamtfläche der nk-Si-Schenkel.

TEG	Anzahl an Schenkel	nk-Si:B Material (TGV Probe)	nk-Si:P Material (TGV Probe)	Temp. [°C]	Zeit [min]	Druck [kPa]
E5	16	079	085	300	60	54
E6	64	080	k. A.	300	60	54
E8	16	k. A.	k. A.	300	45	54
E107	100	123, 132, 139	129, 130	300	90	44
E114	64	155, 156	150, 153	300	90	44

# Literaturverzeichnis

- [1] S. K. Bux, J.-P. Fleurial und R. B. Kaner, **Nanostructured materials for thermoelectric applications**, *Chemical Communications* **46**(44), 2010, S. 8311–8324.
- [2] Y. Lan, A. J. Minnich, G. Chen und Z. Ren, **Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by a Bulk Nanostructuring Approach**, *Advanced Functional Materials* **20**(3), 2010, S. 357–376.
- [3] C. B. Vining, **An inconvenient truth about thermoelectrics**, *Nature Materials* **8**(2), 2009, S. 83–85.
- [4] L. E. Bell, **Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems**, *Science* **321**(5895), 2008, S. 1457–1461.
- [5] G. Schierning, **Silicon nanostructures for thermoelectric devices: A review of the current state of the art**, *physica status solidi (a)* **211**(6), 2014, S. 1235–1249.
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren, G. Dresselhaus, A. Henry und J.-P. Fleurial, **New composite thermoelectric materials for energy harvesting applications**, *JOM - Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **61**(4), 2009, S. 86–90.
- [7] R. D. Abelson, Space Missions and Applications, in: **Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano**, hrsg. von D. Rowe, CRC Press / Taylor & Francis, 2006, Kap. 56.
- [8] G. Chen, **Nanoscale heat transfer and nanostructured thermoelectrics**, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* **29**(2), 2006, S. 238–246.
- [9] K. Matsubara, **Development of a high efficient thermoelectric stack for a waste exhaust heat recovery of vehicles**, in: *Proceedings International Conference on Thermoelectrics*, 2002, S. 418–423.
- [10] C. Wood, **Materials for thermoelectric energy conversion**, *Reports on Progress in Physics* **51**(4), 1988, S. 459–539.
- [11] H. Goldsmid und A. Penn, **Boundary scattering of phonons in solid solutions**, *Physics Letters A* **27**(8), 1968, S. 523–524.
- [12] L. D. Hicks und M. S. Dresselhaus, **Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor**, *Physical Review B* **47**(24), 1993, S. 16631–16634.

- [13] L. D. Hicks und M. S. Dresselhaus, **Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit**, *Physical Review B* **47**(19), 1993, S. 12727–12731.
- [14] L. D. Hicks, T. C. Harman und M. S. Dresselhaus, **Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials**, *Applied Physics Letters* **63**(23), 1993, S. 3230–3232.
- [15] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts und B. O’Quinn, **Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit**, *Nature* **413**(6856), 2001, S. 597–602.
- [16] D. Medlin und G. Snyder, **Interfaces in bulk thermoelectric materials: A review for Current Opinion in Colloid and Interface Science**, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **14**(4), 2009, S. 226–235.
- [17] M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial und P. Gogna, **New directions for low-dimensional thermoelectric materials**, *Advanced Materials* **19**(8), 2007, S. 1043–1053.
- [18] D. M. Rowe, V. S. Shukla und N. Savvides, **Phonon scattering at grain boundaries in heavily doped fine-grained silicon-germanium alloys**, *Nature* **290**(5809), 1981, S. 765–766.
- [19] G. Mahan, **Good Thermoelectrics**, *Solid State Physics* **51**, 1997, S. 81–157.
- [20] G. A. Slack, New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling, in: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, hrsg. von D. Rowe, CRC Press, 1995, Kap. 34.
- [21] G. Chen, T. Zeng, T. Borca-Tasciuc und D. Song, **Phonon engineering in nanostructures for solid-state energy conversion**, *Materials Science and Engineering: A* **292**(2), 2000, S. 155–161.
- [22] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.-P. Fleurial und T. Caillat, **Recent developments in thermoelectric materials**, *International Materials Reviews* **48**(1), 2003, S. 45–66.
- [23] C. J. Glassbrenner und G. A. Slack, **Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point**, *Physical Review* **134**(4A), 1964, A1058–A1069.
- [24] S. K. Bux, R. G. Blair, P. K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M. S. Dresselhaus, R. B. Kaner und J.-P. Fleurial, **Nanostructured Bulk Silicon as an Effective Thermoelectric Material**, *Advanced Functional Materials* **19**(15), 2009, S. 2445–2452.
- [25] V. Kessler, D. Gautam, T. Hülser, M. Spree, R. Theissmann, M. Winterer, H. Wiggers, G. Schierning und R. Schmechel, **Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a Scaled-Up Synthesis Plant**, *Advanced Engineering Materials* **15**(5), 2012, S. 379–385.



- 
- [26] A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, 2. Aufl., Cambridge University Press, 1953.
- [27] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2006.
- [28] N. Ashcroft und N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg, 2005.
- [29] C. Weissmantel und C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Springer, 1980.
- [30] S. Sze und K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3. Aufl., Wiley-Interscience, 2007.
- [31] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik Einführung In Die Grundlagen*, Springer, 2009.
- [32] G. Nolas, J. Sharp und J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, 2001.
- [33] R. A. Smith, *Semiconductors*, Cambridge University Press, 1978.
- [34] D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni und G. Ottaviani, *Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors*, *Journal of Solid State Chemistry* **193**, 2012, S. 19–25.
- [35] N. Mott und H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, 1936.
- [36] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka und G. J. Snyder, *Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States*, *Science* **321**(5888), 2008, S. 554–557.
- [37] V. I. Fistul', *Heavily Doped Semiconductors*, Plenum Press, 1969.
- [38] A. F. May und G. J. Snyder, Introduction to Modeling Thermoelectric Transport at High Temperatures, in: *Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics*, Thermoelectrics and Its Energy Harvesting, CRC Press / Taylor & Francis, 2012, Kap. 11.
- [39] G. J. Snyder und E. S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*, *Nature Materials* **7**(2), 2008, S. 105–114.
- [40] F. Braun, *Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle*, *Annalen der Physik und Chemie* **153**, 1874, S. 556–563.
- [41] D. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3. Aufl., John Wiley & Sons, 2006.
- [42] S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, 2. Aufl., Springer, 2006.
- [43] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, John Wiley & Sons, 2008.
- [44] F. Padovani und R. Stratton, *Field and thermionic-field emission in Schottky barriers*, *Solid-State Electronics* **9**(7), 1966, S. 695–707.

- [45] E. L. Murphy und J. Good R. H., **Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region**, *Physical Review* **102**(6), 1956, S. 1464–1473.
- [46] E. Altenkirch, Über den Nutzeffekt der Thermosäule, *Physikalische Zeitschrift* **10**(16), 1909, S. 560–568.
- [47] A. F. Ioffe, *Halbleiter-Thermoelemente*, Akademie-Verlag, 1957.
- [48] N. F. Hinsche, I. Mertig und P. Zahn, **Effect of strain on the thermoelectric properties of silicon: an *ab initio* study**, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**(29), 2011, S. 295502.
- [49] J. R. Sootsman, D. Y. Chung und M. G. Kanatzidis, **New an Old Concepts in Thermoelectric Materials**, *Angewandte Chemie* **121**(46), 2009, S. 8768–8792.
- [50] X. Tang, Q. Zhang, L. Chen, T. Goto und T. Hirai, **Synthesis and thermoelectric properties of *p*-type- and *n*-type-filled skutterudite  $R_yM_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  ( $R:\text{Ce},\text{Ba},\text{Y}; M:\text{Fe},\text{Ni}$ )**, *Journal of Applied Physics* **97**(9), 2005, S. 093712.
- [51] A. Saramat, G. Svensson, A. E. C. Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S. G. K. Williams, D. M. Rowe, J. D. Bryan und G. D. Stucky, **Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$** , *Journal of Applied Physics* **99**(2), 2006, S. 023708.
- [52] S. R. Brown, S. M. Kauzlarich, F. Gascoin und G. J. Snyder,  **$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ : New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation**, *Chemistry of Materials* **18**(7), 2006, S. 1873–1877.
- [53] G. C. Christakudis, S. K. Plachkova, L. E. Shelimova und E. S. Avilov, **Thermoelectric Figure of Merit of Some Compositions in the System  $(\text{GeTe})_{1-x}[(\text{Ag}_2\text{Te})_{1-y}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_y]_x$** , *physica status solidi (a)* **128**(2), 1991, S. 465–471.
- [54] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner und C. Uher, **Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds**, *Applied Physics Letters* **79**(25), 2001, S. 4165–4167.
- [55] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid und M. G. Kanatzidis, **Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals**, *Nature* **508**(7496), 2014, S. 373–377.
- [56] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard III und J. R. Heath, **Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials**, *Nature* **451**(7175), 2008, S. 168–171.
- [57] X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan, G. H. Zhu, G. Joshi, D. Z. Wang, J. Yang, A. J. Muto, M. Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M. S. Dresselhaus, G. Chen und Z. F. Ren, **Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured *n*-type silicon germanium bulk alloy**, *Applied Physics Letters* **93**(19), 2008, S. 193121.

- 
- [58] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid und M. G. Kanatzidis, **High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures**, *Nature* **489**(7416), 2012, S. 414–418.
- [59] Z. Li, Q. Sun, X. D. Yao, Z. H. Zhu und G. Q. Lu, **Semiconductor nanowires for thermoelectrics**, *Journal of Materials Chemistry* **22**(43), 2012, S. 22821–22831.
- [60] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren und G. Chen, **Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects**, *Energy & Environmental Science* **2**(5), 2009, S. 466–479.
- [61] L.-D. Z. J.-F. Li W.-S. Liu und M. Zhou, **High-performance nanostructured thermoelectric materials**, *NPG Asia Materials*, 2010, S. 152–158.
- [62] Y. Pei, H. Wang und G. J. Snyder, **Band Engineering of Thermoelectric Materials**, *Advanced Materials* **24**(46), 2012, S. 6125–6135.
- [63] C. M. Jaworski, V. Kulbachinskii und J. P. Heremans, **Resonant level formed by tin in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and the enhancement of room-temperature thermoelectric power**, *Physical Review B* **80**(23), 2009, S. 233201.
- [64] J. P. Heremans, C. M. Thrush und D. T. Morelli, **Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures**, *Physical Review B* **70**(11), 2004, S. 115334.
- [65] V. A. Semenyuk, Thermoelectric Cooling of Electro-Optic Components, in: *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, hrsg. von D. Rowe, CRC Press / Taylor & Francis, 2006, Kap. 58.
- [66] M. S. El-Genk und H. H. Saber, Modeling and Optimization of Segmented Thermoelectric Generators for Terrestrial and Space Applications, in: *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, hrsg. von D. Rowe, CRC Press / Taylor & Francis, 2006, Kap. 43.
- [67] H. Böttner, J. Nurnus und A. Schubert, Miniaturized Thermoelectric Converters, in: *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, hrsg. von D. Rowe, CRC Press / Taylor & Francis, 2006, Kap. 46.
- [68] G. Span, M. Wagner, T. Grasser und L. Holmgren, **Miniaturized TEG with thermal generation of free carriers**, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **1**(6), 2007, S. 241–243.
- [69] M. Wagner, G. Span, S. Holzer und T. Grasser, **Thermoelectric power generation using large-area Si/SiGe pn-junctions with varying Ge content**, *Semiconductor Science and Technology* **22**(1), 2007, S173–S176.
- [70] R. Chavez, S. Angst, J. Hall, J. Stoetzel, V. Kessler, L. Bitzer, F. Maculewicz, N. Benson, H. Wiggers, D. Wolf, G. Schierning und R. Schmechel, **High Temperature Thermoelectric Device Concept Using Large Area PN Junctions**, *Journal of Electronic Materials* **43**(6), 2014, S. 2376–2383.

- [71] K. Bartholomé, B. Balke, D. Zuckermann, M. Köhne, M. Müller, K. Tarantik und J. König, **Thermoelectric Modules Based on Half-Heusler Materials Produced in Large Quantities**, *Journal of Electronic Materials* **43**(6), 2013, S. 1775–1781.
- [72] N. N. Van und N. Pryds, **Nanostructured oxide materials and modules for high-temperature power generation from waste heat**, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **4**(2), 2013, S. 023002.
- [73] M. Mikami, K. Kobayashi, T. Kawada, K. Kubo und N. Uchiyama, **Development of a Thermoelectric Module Using the Heusler Alloy Fe<sub>2</sub>VAl**, *Journal of Electronic Materials* **38**(7), 2009, S. 1121–1126.
- [74] D. Zhao und G. Tan, **A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications**, *Applied Thermal Engineering* **66**(1–2), 2014, S. 15–24.
- [75] F. Kruis, H. Fissan und A. Peled, **Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications a review**, *Journal of Aerosol Science* **29**(5–6), 1998, S. 511–535.
- [76] M. T. Swihart, **Vapor-phase synthesis of nanoparticles**, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **8**(1), 2003, S. 127–133.
- [77] T. Hülser, S. M. Schnurre, H. Wiggers und C. Schulz, **Gas-phase synthesis of nanoscale silicon as an economic route towards sustainable energy technology**, *KONA Powder and Particle Journal* **29**, 2011, S. 191–207.
- [78] N. Petermann, N. Stein, G. Schierning, R. Theissmann, B. Stoib, M. S. Brandt, C. Hecht, C. Schulz und H. Wiggers, **Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties**, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**(17), 2011, S. 174034.
- [79] A. Stegner, R. Pereira, K. Klein, H. Wiggers, M. Brandt und M. Stutzmann, **Phosphorus doping of Si nanocrystals: Interface defects and charge compensation**, *Physica B: Condensed Matter* **401–402**, 2007, S. 541–545.
- [80] J. Garay, **Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials**, *Annual Review of Materials Research* **40**(1), 2010, S. 445–468.
- [81] D. V. Quach, H. Avila-Paredes, S. Kim, M. Martin und Z. A. Munir, **Pressure effects and grain growth kinetics in the consolidation of nanostructured fully stabilized zirconia by pulsed electric current sintering**, *Acta Materialia* **58**(15), 2010, S. 5022–5030.
- [82] Z. Munir, U. Anselmi-Tamburini und M. Ohyanagi, **The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method**, *Journal of Materials Science* **41**(3), 2006, S. 763–777.
- [83] H.-t. Kim, M. Kawahara und M. Tokita, **Specimen Temperature and Sinterability of Ni Powder by Spark Plasma Sintering**, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **47**(8), 2000, S. 887–891.

- 
- [84] H. H. Farrell und C. D. Van Siclen, **Binding energy, vapor pressure, and melting point of semiconductor nanoparticles**, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **25**(4), 2007, S. 1441–1447.
- [85] L. I. Berger, Properties of Semiconductors, in: *Handbook of Chemistry and Physics*, hrsg. von D. R. Lide, 90. Aufl., CRC Press, 2009, Kap. 12.
- [86] L. Lutterotti, **Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **268**(3-4), 2010, S. 334–340.
- [87] G. L. Pearson und J. Bardeen, **Electrical Properties of Pure Silicon and Silicon Alloys Containing Boron and Phosphorus**, *Physical Review* **75**(5), 1949, S. 865–883.
- [88] A. Becker, S. Angst, A. Schmitz, M. Engenhorst, J. Stoetzel, D. Gautam, H. Wiggers, D. E. Wolf, G. Schierning und R. Schmechel, **The effect of Peltier heat during current activated densification**, *Applied Physics Letters* **101**(1), 2012, S. 013113.
- [89] J. Moore, R. Graves und D. McElroy, **Thermal and electrical conductivities and Seebeck coefficients of unirradiated and irradiated graphites from 300 to 1000 K**, in: *Joint meeting of the American Nuclear Society and the Atomic Industrial Forum and Nuclear Energy Exhibition*, 1973.
- [90] J. Räthel, M. Herrmann und W. Beckert, **Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST)**, *Journal of the European Ceramic Society* **29**(8), 2009, S. 1419–1425.
- [91] G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, A. Becker, M. Engenhorst, V. Kessler, M. Geller, A. Beckel, H. Wiggers und R. Schmechel, **Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites**, *Journal of Applied Physics* **110**(11), 2011, S. 113515.
- [92] W. Fulkerson, J. P. Moore, R. K. Williams, R. S. Graves und D. L. McElroy, **Thermal Conductivity, Electrical Resistivity, and Seebeck Coefficient of Silicon from 100 to 1300°K**, *Physical Review* **167**(3), 1968, S. 765–782.
- [93] M. A. Green, **Intrinsic concentration, effective densities of states, and effective mass in silicon**, *Journal of Applied Physics* **67**(6), 1990, S. 2944–2954.
- [94] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler und G. L. Abbott, **Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity**, *Journal of Applied Physics* **32**(9), 1961, S. 1679–1684.
- [95] J. A. Cape und G. W. Lehman, **Temperature and Finite Pulse Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity**, *Journal of Applied Physics* **34**(7), 1963, S. 1909–1913.

- [96] P. Desai, *Thermodynamic Properties of Iron and Silicon*, Journal of physical and chemical reference data, American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1986.
- [97] Mettler Toledo AG, *Bedienungsanleitung Dichtebestimmungskit zu Excellence XP/XS Analyse-Waagen*, 2008.
- [98] T. C. Harman, *Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties*, *Journal of Applied Physics* **29**(9), 1958, S. 1373–1374.
- [99] R. Chavez, A. Becker, M. Bartel, V. Kessler, G. Schierning und R. Schmechel, *Note: High resolution alternating current/direct current Harman technique*, *Review of Scientific Instruments* **84**(10), 2013, S. 106106.
- [100] A. D. Downey, T. P. Hogan und B. Cook, *Characterization of thermoelectric elements and devices by impedance spectroscopy*, *Review of Scientific Instruments* **78**(9), 2007, S. 093904.
- [101] V. Kessler, M. Dehnen, R. Chavez, M. Engenhorst, J. Stoetzel, N. Petermann, K. Hesse, T. Huelser, M. Spree, C. Stiewe, P. Ziolkowski, G. Schierning und R. Schmechel, *Fabrication of High-Temperature-Stable Thermoelectric Generator Modules Based on Nanocrystalline Silicon*, *Journal of Electronic Materials* **43**(5), 2014, S. 1389–1396.
- [102] C. Stiewe, G. Karpinski, D. Platzek, H. Kaibe und E. Müller, *Evaluation of monolithic and segmented thermoelectric materials using a potentiometer-type high accuracy generator test facility*, in: *Proceedings International Conference on Thermoelectrics*, 2005, S. 525–528.
- [103] E. Müller, J. U. Bruch und J. Schilz, *TE generator test facility for low resistance single elements*, in: *Proceedings International Conference on Thermoelectrics*, 1998, S. 441–444.
- [104] M. Manasreh und O. Manasreh, *Introduction to Nanomaterials and Devices*, John Wiley & Sons, 2012.
- [105] Y. Kajikawa, *Effects of potential barrier height and its fluctuations at grain boundaries on thermoelectric properties of polycrystalline semiconductors*, *Journal of Applied Physics* **114**(5), 2013, S. 053707.
- [106] T. Claudio, N. Stein, D. G. Stroppa, B. Klobes, M. M. Koza, P. Kudejova, N. Petermann, H. Wiggers, G. Schierning und R. P. Hermann, *Nanocrystalline silicon: lattice dynamics and enhanced thermoelectric properties*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014.
- [107] M. Cardona und N. E. Christensen, *Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors*, *Physical Review B* **35**(12), 1987, S. 6182–6194.
- [108] J. Bardeen und W. Shockley, *Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals*, *Physical Review* **80**, 1 1950, S. 72–80.



- 
- [109] A. Yamada, Y. Jia, M. Konagai und K. Takahashi, **Heavily P-doped ( $\geq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) Si and SiGe films grown by photo-CVD at 250 °C**, *Journal of Electronic Materials* **19**(10), 1990, S. 1083–1087.
- [110] E. Grüneisen, **Die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle von der Temperatur**, *Annalen der Physik* **408**(5), 1933, S. 530–540.
- [111] V. A. Johnson und K. Lark-Horovitz, **Transition from Classical to Quantum Statistics in Germanium Semiconductors at Low Temperature**, *Physical Review* **71**(6), 1947, S. 374–375.
- [112] A. Bid, A. Bora und A. K. Raychaudhuri, **Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter  $\geq 15 \text{ nm}$ : Applicability of Bloch-Grüneisen theorem**, *Physical Review B* **74**(3), 2006, S. 035426.
- [113] H. v. Löhneysen, **Electron-electron interactions and the metal-insulator transition in heavily doped silicon**, *Annalen der Physik* **523**(8-9), 2011, S. 599–611.
- [114] O. Yamashita, **Effect of metal electrode on Seebeck coefficient of *p*- and *n*-type Si thermoelectrics**, *Journal of Applied Physics* **95**, 2004, S. 178–183.
- [115] R. W. Olesinski und G. J. Abbaschian, **The B-Si (Boron-Silicon) System**, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **65**(5), 1984, S. 478–484.
- [116] R. W. Olesinski, N. Kanani und G. J. Abbaschian, **The P-Si (Phosphorus-Silicon) System**, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6**(2), 1985, S. 130–133.
- [117] C. B. Vining, Silicon Germanium, in: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, hrsg. von D. Rowe, CRC Press, 1995, Kap. 28.
- [118] I. Lifshitz und V. Slyozov, **The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **19**(1–2), 1961, S. 35–50.
- [119] H. J. Goldsmid und J. W. Sharp, **Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from Seebeck measurements**, *Journal of Electronic Materials* **28**(7), 1999, S. 869–872.
- [120] J. W. Slotboom und H. C. de Graaff, **Bandgap narrowing in silicon bipolar transistors**, *Solid-State Electronics* **24**(8), 1977, S. 1123–1125.
- [121] Y. P. Varshni, **Temperature dependence of the energy gap in semiconductors**, *Physica* **34**(1), 1967, S. 149–154.
- [122] H. van Cong, **Heavy Doping Effects in Bipolar Silicon Transistors and p-n Junction Silicon Solar Cells**, *physica status solidi (a)* **65**(2), 1981, S. 683–693.
- [123] J. R. Gladden, G. Li, R. Adebisi, S. Firdosy, T. Caillat und V. Ravi, **High-temperature elastic moduli of bulk nanostructured *n*- and *p*-type silicon germanium**, *Physical Review B* **82**, 4 2010, S. 045209.

- [124] Y. M. Haddara, B. T. Folmer, M. E. Law und T. Buyuklimanli, **Accurate measurements of the intrinsic diffusivities of boron and phosphorus in silicon**, *Applied Physics Letters* **77**(13), 2000, S. 1976–1978.
- [125] Y. I. Ravich, Selective Carrier Scattering in Thermoelectric Materials, in: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, hrsg. von D. Rowe, CRC Press, 1995, Kap. 7.
- [126] J. P. Heremans, C. M. Thrush und D. T. Morelli, **Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates**, *Journal of Applied Physics* **98**(6), 2005, S. 063703.
- [127] A. Popescu, L. M. Woods, J. Martin und G. S. Nolas, **Model of transport properties of thermoelectric nanocomposite materials**, *Physical Review B* **79**(20), 2009, S. 205302.
- [128] Z. Xiong, X. Chen, X. Huang, S. Bai und L. Chen, **High thermoelectric performance of Yb<sub>0.26</sub>Co<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>/yGaSb nanocomposites originating from scattering electrons of low energy**, *Acta Materialia* **58**(11), 2010, S. 3995–4002.
- [129] Y. Kajikawa, **Conduction model covering non-degenerate through degenerate polycrystalline semiconductors with non-uniform grain-boundary potential heights based on an energy filtering model**, *Journal of Applied Physics* **112**(12), 2012, S. 123713.
- [130] E. Flage-Larsen und O. M. Løvvik, Band Structure Guidelines for High Figure-of-Merit: Analytic Band Generation and Energy Filtering, in: *Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics*, Thermoelectrics and Its Energy Harvesting, CRC Press / Taylor & Francis, 2012, Kap. 10.
- [131] J. Martin, L. Wang, L. Chen und G. S. Nolas, **Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites**, *Physical Review B* **79**(11), 2009, S. 115311.
- [132] J. Y. W. Seto, **The electrical properties of polycrystalline silicon films**, *Journal of Applied Physics* **46**(12), 1975, S. 5247–5254.
- [133] M. Bachmann, M. Czerner und C. Heiliger, **Ineffectiveness of energy filtering at grain boundaries for thermoelectric materials**, *Physical Review B* **86**(11), 2012, S. 115320.
- [134] R. E. Jones und S. P. Wesolowski, **Electrical, thermoelectric, and optical properties of strongly degenerate polycrystalline silicon films**, *Journal of Applied Physics* **56**(6), 1984, S. 1701–1706.
- [135] P. W. Anderson, **Absence of Diffusion in Certain Random Lattices**, *Physical Review* **109**(5), 1958, S. 1492–1505.
- [136] A. Miller und E. Abrahams, **Impurity Conduction at Low Concentrations**, *Physical Review* **120**(3), 1960, S. 745–755.
- [137] N. F. Mott, **Conduction in non-crystalline materials**, *Philosophical Magazine* **19**(160), 1969, S. 835–852.



- 
- [138] N. F. Mott, **Electrons in disordered structures**, *Advances in Physics* **16**(61), 1967, S. 49–144.
- [139] M. Cutler und N. F. Mott, **Observation of Anderson Localization in an Electron Gas**, *Physical Review* **181**(3), 1969, S. 1336–1340.
- [140] D. Narducci, B. Lorenzi, X. Zianni, N. Neophytou, S. Frabboni, G. C. Gazzadi, A. Roncaglia und F. Suriano, **Enhancement of the power factor in two-phase silicon–boron nanocrystalline alloys**, *physica status solidi (a)* **211**(6), 2014, S. 1255–1258.
- [141] L. Weber und E. Gmelin, **Transport properties of silicon**, *Applied Physics A* **53**(2), 1991, S. 136–140.
- [142] G. Samsonov und V. M. Sleptsov, Issledovanie Rastvorimosti Ora v Kremni (dt. Untersuchungen der Löslichkeit von Bor in Silizium), *Žurnal neorgani eskoj chimii* (dt. Russische Zeitschrift für Anorganische Chemie) **8**, 1963, S. 2009–2011.
- [143] C. Dames und G. Chen, Thermal Conductivity of Nanostructured Thermoelectric Materials, in: *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, hrsg. von D. Rowe, CRC Press / Taylor & Francis, 2006, Kap. 42.
- [144] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie*, 4. Aufl., Teubner, 2004.
- [145] Thermal and Physical Properties of Pure Metals, in: *Handbook of Chemistry and Physics*, hrsg. von D. R. Lide, 90. Aufl., CRC Press, 2009, Kap. 12.
- [146] N. Kanani, *Chemische Vernicklung: Nickel-Phosphor-Schichten ; Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen*, Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Leuze, 2007.
- [147] V. M. Dubin, **Electroless Ni-P Deposition on Silicon with Pd Activation**, *Journal of The Electrochemical Society* **139**(5), 1992, S. 1289–1294.
- [148] S. Furukawa und M. Mehregany, **Electroless plating of nickel on silicon for fabrication of high-aspect-ratio microstructures**, *Sensors and Actuators A: Physical* **56**(3), 1996, S. 261–266.
- [149] S. Karmalkar, D. Sridhar und J. Banerjee, **A Novel Activation Process for Autocatalytic Electroless Deposition on Silicon Substrates**, *Journal of The Electrochemical Society* **144**(5), 1997, S. 1696–1698.
- [150] S. Karmalkar und V. P. Kumar, **Effects of Nickel and Palladium Activations on the Adhesion and I-V Characteristics of As-Plated Electroless Nickel Deposits on Polished Crystalline Silicon**, *Journal of The Electrochemical Society* **151**(9), 2004, S. C554–C558.
- [151] J. W. Dini, *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes, 1993.
- [152] P. Gupta, V. L. Colvin und S. M. George, **Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces**, *Physical Review B* **37**(14), 1988, S. 8234–8243.

- [153] J. Pietschmann, *Industrielle Pulverbeschichtung: Grundlagen, Anwendungen, Verfahren*, JOT-Fachbuch, Vieweg+Teubner, 2009.
- [154] P. Breteau, *Hydrogénation au moyen du nickel et de l'hypophosphite de sodium*, *Bulletin de la Société chimique*, 1911, S. 518–519.
- [155] G. Mallory, J. Hajdu, A. Electroplaters und S. F. Society, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters und Surface Finishers Society, 1990.
- [156] A. Brenner und G. Riddell, *Nickel plating on steel by chemical reduction*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **37**, 1946, S. 31–34.
- [157] J.-P. Randin und H. E. Hintermann, *A Calorimetric Study of the Electroless Deposition of Nickel*, *Journal of The Electrochemical Society* **117**(2), 1970, S. 160–167.
- [158] M. V. Sullivan und J. H. Eigler, *Electroless Nickel Plating for Making Ohmic Contacts to Silicon*, *Journal of The Electrochemical Society* **104**(4), 1957, S. 226–230.
- [159] J. T. Lue, *The fabrication of Schottky-barrier solar cells by electroless nickel plating*, *Applied Physics Letters* **34**(10), 1979, S. 688–690.
- [160] T. Balaji, S. Satish Kumar, S. Karmalkar und E. Bhattacharya, *Electroless plated nickel contacts to hydrogenated amorphous silicon*, *Thin Solid Films* **252**(2), 1994, S. 78–81.
- [161] N. Feldstein, *Two Room-Temperature Electroless Nickel Plating Baths - Properties and Characteristics*, *RCA Review*, 1970, S. 317.
- [162] S. Dhar und S. Chakrabarti, *Electroless nickel plated contacts on porous silicon*, *Applied Physics Letters* **68**(10), 1996, S. 1392–1393.
- [163] H. Andersson, G. Thungström und H.-E. Nilsson, *Electroless deposition and silicidation of Ni contacts into p-type Porous Silicon*, *Journal of Porous Materials* **15**(3), 2008, S. 335–341.
- [164] F. M. d'Heurle, *Interfaces in Silicides*, *Journal de Physique IV France* **06**(C2), 1996, S. 29–46.
- [165] C. Chu, K. Saraswat und S. Wong, *Characterization of lateral dopant diffusion in silicides*, in: *International Electron Devices Meeting*, 1990, S. 245–248.
- [166] K. Maex, R. F. De Keersmaecker, G. Ghosh, L. Delaey und V. Probst, *Degradation of doped Si regions contacted with transition-metal silicides due to metal-dopant compound formation*, *Journal of Applied Physics* **66**(11), 1989, S. 5327–5334.
- [167] A. Kikuchi, *Phosphorus redistribution during nickel silicide formation*, *Journal of Applied Physics* **64**(2), 1988, S. 938–940.

- 
- [168] M. Wittmer und K. N. Tu, **Low-temperature diffusion of dopant atoms in silicon during interfacial silicide formation**, *Physical Review B* **29**(4), 1984, S. 2010–2020.
- [169] I. Blum, A. Portavoce, L. Chow, K. Hoummada und D. Mangelinck, **Diffusion and Redistribution of Boron in Nickel Silicides**, *Defect and Diffusion Forum* **323–325**, 2012, S. 415–420.
- [170] D. J. Coe und E. H. Rhoderick, **Silicide formation in Ni-Si Schottky barrier diodes**, *Journal of Physics D: Applied Physics* **9**(6), 1976, S. 965–972.
- [171] T. Futase, N. Hashikawa, T. Kamino, Y. Inaba, T. Fujiwara, T. Suzuki und H. Yamamoto, **Improving electrical properties of pure nickel silicide by employing spike anneal as the second rapid thermal anneal**, in: *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference*, 2009, S. 245–249.
- [172] J. M. Andrews und F. B. Koch, **Formation of NiSi and current transport across the NiSi-Si interface**, *Solid-State Electronics* **14**(10), 1971, S. 901–908.
- [173] *Brockhaus die Enzyklopädie: in 24 Bänden*, Bd. 8, F.A. Brockhaus, 1997.
- [174] N. Kanani, *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie*, Hanser, 2009.
- [175] T. Jelinek, *Praktische Galvanotechnik*, Lehrbuchreihe Galvanotechnik, Leuze, 2005.
- [176] B. Gaida und K. Assmann, *Technologie der Galvanotechnik*, Lehrbuchreihe Galvanotechnik, Leuze, 1996.
- [177] M. Schlesinger und M. Paunovic, *Modern Electroplating*, The ECS Series of Texts and Monographs, John Wiley & Sons, 2011.
- [178] D. Wood, A Simple Method of Plating Nickel on Stainless Steel, *Metal Industry* **36**, 1938, S. 330.
- [179] A. Blair, **Silver plating**, *Metal Finishing* **98**(1), 2000, S. 298–303.
- [180] DIN EN ISO 2409, *Beschichtungsstoffe - Gitterschnittprüfung*, Deutsche Fassung, 2007.
- [181] M. R. Pinnel und J. E. Bennett, **Qualitative observations on the diffusion of copper and gold through a nickel barrier**, *Metallurgical Transactions A* **7**(5), 1976, S. 629–635.
- [182] S. H. Lee, **Cost effective process for high-efficiency solar cells**, *Solar Energy* **83**(8), 2009, S. 1285–1289.
- [183] B. Lee, H. Jeon, S. Kim, K.-w. Kwon, J.-W. Kim und H.-j. Lee, **Introduction of an Electroless-Plated Ni Diffusion Barrier in Cu/Sn/Cu Bonding Structures for 3D Integration**, *Journal of The Electrochemical Society* **159**(2), 2011, H85–H89.

- [184] M. Paunovic, P. J. Bailey, R. G. Schad und D. A. Smith, **Electrochemically Deposited Diffusion Barriers**, *Journal of The Electrochemical Society* **141**(7), 1994, S. 1843–1850.
- [185] C.-Y. Lee, T.-H. Huang und S.-C. Lu, **Diffusion barrier properties of electroless Ni for electroless Cu using Cu plating employing hypophosphite as a reducing agent**, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **9**(5), 1998, pages.
- [186] T. E. Brady und C. T. Hovland, **Scanning Auger microprobe study of gold nickel copper diffusion in thin films**, *Journal of Vacuum Science & Technology* **18**(2), 1981, S. 339–342.
- [187] H. Chen, B. Tseng, M. Hounng und Y. Wang, **Titanium nitride diffusion barrier for copper metallization on gallium arsenide**, *Thin Solid Films* **445**(1), 2003, S. 112–117.
- [188] K. G. Grigorov, G. I. Grigorov, M. Stoyanova, J. L. Vignes, J. P. Langeron, P. Denjean und J. Perriere, **Diffusion of silicon in titanium nitride films. Efficiency of TiN barrier layers**, *Applied Physics A* **55**(5), 1992, S. 502–504.
- [189] A. Y. C. Yu, **Electron tunneling and contact resistance of metal-silicon contact barriers**, *Solid-State Electronics* **13**(2), 1970, S. 239–247.
- [190] S. S. Cohen, **Contact resistance and methods for its determination**, *Thin Solid Films* **104**(3-4), 1983, S. 361–379.
- [191] H. Murrmann und D. Widmann, **Messung des Übergangswiderstandes zwischen Metall und Diffusionsschicht in Si-Planarelementen**, *Solid-State Electronics* **12**(11), 1969, S. 879–886.
- [192] H. H. Berger, **Models for contacts to planar devices**, *Solid State Electronics* **15**(2), 1972, S. 145–158.
- [193] W. Shockley, A. Goetzberger und R. M. Scarlett, **Research and Investigation of Inverse Epitaxial UHF Power Transistors**, Techn. Ber. AFAL-TDR-64-207, Wright-Patterson Air Force Base, OH: Air Force Avionics Lab., 1964.
- [194] L. K. Mak, C. M. Rogers und D. C. Northrop, **Specific contact resistance measurements on semiconductors**, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **22**(5), 1989, S. 317–321.
- [195] U. Okoroanyanwu, **Chemistry and Lithography**, Wiley, 2011.
- [196] MicroChemicals GmbH, **Lithografie Theorie und Anwendung von Fotolacken, Entwicklern, Ätzchemikalien und Lösemitteln**, 2008/2009.
- [197] P. Walker und W. H. Tarn, **CRC Handbook of Metal Etchants**, Taylor & Francis, 1990.
- [198] J. Klootwijk und C. Timmering, **Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs**, in: *The International Conference on Microelectronic Test Structures*, 2004, S. 247–252.

- 
- [199] D. Meier und D. Schroder, **Contact resistance: Its measurement and relative importance to power loss in a solar cell**, *IEEE Transactions on Electron Devices* **31**(5), 1984, S. 647–653.
- [200] Arbeiten der Forschungsstelle 3 (SLV), in: *Wandlung von Abwärme in elektrische Energie - Entwicklung und Herstellung eines thermoelektrischen Generators aus nanokristallinem Silizium unter Berücksichtigung ökologischer Aspekte*, hrsg. von S. Peil, R. Schmechel und R. Winkler, Abschlussbericht für die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) „Otto von Guericke“ e.V., 2013.
- [201] E. Ide, S. Angata, A. Hirose und K. Kobayashi, **Metal-metal bonding process using Ag metallo-organic nanoparticles**, *Acta Materialia* **53**(8), 2005, S. 2385–2393.
- [202] D. Schwesig, G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, H. Wiggers, R. Schmechel und D. E. Wolf, **From nanoparticles to nanocrystalline bulk: percolation effects in field assisted sintering of silicon nanoparticles**, *Nanotechnology* **22**(13), 2011, S. 135601.
- [203] C. Madhusudana, *Thermal Contact Conductance*, Springer, 2013.
- [204] W. D. Kingery, J. Franch, R. L. Coble und T. Vasilos, **Thermal Conductivity: X, Data for Several Pure Oxide Materials Corrected to Zero Porosity**, *Journal of the American Ceramic Society* **37**(2), 1954, S. 107–110.
- [205] Y. Apertet, H. Ouerdane, O. Glavatskaya, C. Goupil und P. Lecoeur, **Optimal working conditions for thermoelectric generators with realistic thermal coupling**, *EPL (Europhysics Letters)* **97**(2), 2012, S. 28001.
- [206] K. Yazawa und A. Shakouri, **Cost-effective waste heat recovery using thermoelectric systems**, *Journal of Materials Research* **27**(09), 2012, S. 1211–1217.
- [207] A. J. Minnich, J. A. Johnson, A. J. Schmidt, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, K. A. Nelson und G. Chen, **Thermal Conductivity Spectroscopy Technique to Measure Phonon Mean Free Paths**, *Physical Review Letters* **107**(9), 2011, S. 095901.



# Eigene Publikationen und Auszeichnungen

Hier sind die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen sowie erhaltene Auszeichnungen aufgelistet.

## Eigene Publikationen

1. V. Kessler, M. Dehnen, R. Chavez, M. Engenhorst, J. Stoetzel, N. Petermann, K. Hesse, T. Huelser, M. Spree, C. Stiewe, P. Ziolkowski, G. Schierning und R. Schmechel, **Fabrication of High-Temperature-Stable Thermoelectric Generator Modules Based on Nanocrystalline Silicon**, *Journal of Electronic Materials* **43**(5), 2014, S. 1389–1396.
2. V. Kessler, M. Dehnen, R. Chavez, M. Engenhorst, J. Stoetzel, N. Petermann, K. Hesse, T. Huelser, M. Spree, G. Schierning und R. Schmechel, **Electrical Contact Resistance of Electroless Nickel to Nanocrystalline Silicon and the Fabrication of a Thermoelectric Generator**, in: *MRS Online Proceedings Library* **1553**, 2013.
3. V. Kessler, D. Gautam, T. Huelser, M. Spree, R. Theissmann, M. Winterer, H. Wiggers, G. Schierning und R. Schmechel, **Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a Scaled-Up Synthesis Plant**, *Advanced Engineering Materials* **15**(5), 2012, S. 379–385.
4. R. Chavez, S. Angst, J. Hall, J. Stoetzel, V. Kessler, L. Bitzer, F. Maculewicz, N. Benson, H. Wiggers, D. Wolf, G. Schierning und R. Schmechel, **High Temperature Thermoelectric Device Concept Using Large Area PN Junctions**, *Journal of Electronic Materials* **43**(6), 2014, S. 2376–2383.
5. R. Chavez, A. Becker, M. Bartel, V. Kessler, G. Schierning und R. Schmechel, **Note: High resolution alternating current/direct current Harman technique**, *Review of Scientific Instruments* **84**(10), 2013, S. 106106.
6. R. Chavez, A. Becker, V. Kessler, M. Engenhorst, N. Petermann, H. Wiggers, G. Schierning und R. Schmechel, **A new thermoelectric concept using large area PN junctions**, in: *MRS Online Proceedings Library* **1543**, 2013.

7. G. Schierning, R. Theissmann, N. Stein, N. Petermann, A. Becker, M. Engenhorst, V. Kessler, M. Geller, A. Beckel, H. Wiggers und R. Schmechel, **Role of oxygen on microstructure and thermoelectric properties of silicon nanocomposites**, *Journal of Applied Physics* **110**(11), 2011, S. 113515.

## Auszeichnungen

- CENIDE Best Paper Award 2013 für ausgezeichnete Publikationsleistung im Rahmen der Veröffentlichung „Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Silicon from a Scaled-Up Synthesis Plant“.
- InnoMateria-Award 2012 (1. Platz) für das Projekt „Wandlung von Abwärme in elektrische Energie - Thermoelektrischer Generator aus nanokristallinem Silizium“.



# Danksagung

Diese Arbeit konnte nur durch erfolgreiche Kooperationen und der Mitwirkung einer Vielzahl von Kollegen entstehen. Diesen möchte ich im Folgenden meinen Dank aussprechen.

In besonderem Maße möchte ich Herrn Prof. Dr. Roland Schmechel für die Aufnahme am Lehrstuhl der Nanostrukturtechnik sowie seiner großzügigen und spontanen Diskussions- und Hilfsbereitschaft danken. Seine freundliche und offene Art sind für das von mir sehr geschätzte Arbeitsklima am Lehrstuhl der Nanostrukturtechnik maßgeblich mitverantwortlich. Zudem möchte ich ganz besonders Frau Dr. Gabi Schierning danken. Frau Schierning hat mich in die Welt der Thermoelektrik eingeführt und großes Vertrauen in mich gesetzt, wenn es darum ging, Neues auszuprobieren. Ich danke ihr für Ihren stetigen Zuspruch und Ihre Ermutigungen. Herrn Prof. Dr. Franz-Josef Tegude danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) „Otto von Guericke“ e.V. möchte ich für die Finanzierung des Projektvorhabens 364 ZN danken. Dabei möchte ich mich auch bei den im Beirat des Projektvorhabens beteiligten Firmen, insbesondere der *O-Flexx Technologies GmbH*, der *Schaeffler Technologies GmbH & Co. KG* und der *Evonik Industries AG*, für Ihre Beratung bedanken.

Dem Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e. V. in Duisburg sowie der Gesellschaft für Schweißtechnik International (GSI) mbH, Niederlassung Schweißtechnische Lehr- und Versuchsanstalt (SLV) in Duisburg danke ich für eine produktive und fruchtbare Kooperation zur Realisierung des Projektvorhabens. Hierbei möchte ich in besonderem Maße Herrn Karlheinz Hesse von der SLV danken. Herr Hesse war maßgeblich an der Realisierung der TEG beteiligt. Dem Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrum (DLR) danke ich für die Charakterisierung eines TEG.

Für die Einarbeitung an der Stromsinteranlage danke ich Herrn Dr. Devendraprakash Gautam. Herrn Nils Petermann danke ich für die bereitwillige Synthese der Phosphor-dotierten Silizium-Nanopartikel.

Mein außerordentlicher Dank für eine sehr fruchtbare Zusammenarbeit und die gemeinsame Entwicklung der Metallisierung gilt Herrn Martin Dehnen. Herrn Andreas Trampe, Frau Heidi Giesen und Frau Dagmar Kamin-Düster danke ich für

die geschickte Organisation bürokratischer Angelegenheiten im Hintergrund. Den Herren Christoph Kleinert und Felix Bensel danke ich für ihre Unterstützung bei technischen Zeichnungen und Konstruktionen sowie der technologischen Instandhaltung der Laboratorien. Für Hilfestellungen bei EDV-Problemen danke ich Herrn Klaus Kubernus-Perscheid.

Für viele anregende Diskussionen, Hilfestellungen, aufmunternde Späße und der Wartung von Messgeräten möchte ich bei meinen Kollegen Markus Engenhorst, Ruben Chavez, Julia Stötzel, Dr. Niklas Stein und Dr. Andre Becker bedanken. Den übrigen Mitarbeitern der Nanostrukturtechnik danke ich für ein angenehmes, kollegiales Umfeld und die vielen gemeinsamen Mittagessen.

Den Studenten Max Frei, Dominic Tong, Mehmet Sanlialp, Stefan Kuns und Merve Aydin danke ich für Ihre unterstützenden Arbeiten im Labor.

Den Firmen *C. Jentner GmbH · Metallveredelung, Oberflächen- und Galvanotechnik; FCT Systeme GmbH; Struers GmbH* und der *MicroChemicals GmbH* möchte ich für wertvolle Beratungen danken. Der *RIAG Oberflächentechnik AG* danke ich für die Bereitstellung eines Musters zur chemischen Vernicklung.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für Ihren stetigen Zuspruch bedanken. Dabei möchte ich mich insbesondere für die Unterstützung meiner Eltern, meiner Großeltern und der Unterstützung von Erwin bedanken. Meinen Freunden möchte ich für Ihre motivierende Freundschaft danken. Zu guter Letzt möchte ich meiner Freundin Jennifer für Ihr bedingungsloses Verständnis, ihre Unterstützung und Aufmunterung danken.